



**SAVONIA**

# JÄTTEENPOLTON ARINAKUONAN BIOLIUOTUS

Kirjallisuuskatsaus ja kolonnikokeet

Heikki Heinonen

Opinnäytetyö

---



Koulutusala Tekniikan ja liikenteen ala	
Koulutusohjelma Ympäristötekniikan koulutusohjelma	
Työn tekijä(t) Heikki Heinonen	
Työn nimi Jätteenpolton arinakuonan bioliuotus: Kirjallisuuskatsaus ja kolonnikokeet	
Päiväys 17.4.2012	Sivumäärä/Liitteet 51/1
Ohjaaja(t) Yliopettaja Merja Tolvanen	
Toimeksiantaja/Yhteistyökumppani(t) Savonia-ammattikorkeakoulu, Ympäristötekniikan opetus- ja tutkimusyksikkö	
<p>Tiivistelmä</p> <p>Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli selvittää mikrobien avulla tapahtuvan bioliuotuksen soveltuvuutta arinakuonan käsittelyyn. Arinakuona on jätteenpolton yhteydessä syntyvää arinakattilan pohjatuuhkaa, jonka hyötykäyttäm mahdollisuuksia on mahdollista laajentaa erottamalla siitä tiettyjä metalleja suolojen muodossa. Lisäksi suoloista on mahdollista jatkojalostaa uusiokäyttöön kelpaavia metalleja. Bioliuotusta on käytetty lähinnä kaivannaisteollisuudessa ja käytännössä sillä tarkoitetaan metallien erottamista malmeista mikro-organismien avulla. Mikrobit voivat esimerkiksi tuottaa happoja toiminnallaan ja kohottaa käsiteltävän malmin lämpötilaa. Bioliuotus on luonnollinen prosessi, jota tehostetaan luomalla mikrobeille sopivat olosuhteet. Lisäksi bioliuotus on moniin muihin metallinerotusmenetelmiin verrattuna edullinen ja oikein käytettynä ympäristöystävällinen.</p> <p>Opinnäytetyössä verrattiin bioliuotusta kemialliseen liuotukseen laboratorio-olosuhteissa. Tutkimusta varten rakennettiin kolonnikoelaitteisto, jonka avulla kerättiin tietoa liuotusprosessien etenemisestä noin yhdeksän kuukauden ajalta. Kolonnikokeiden ohella tehtiin kirjallisuuskatsaus, jonka avulla arinakuonan sopivuutta bioliuotuskohteeksi voitiin tarkemmin arvioida. Näiden alustavien töiden tarkoituksena oli saada tietoa suuremman mittakaavan pilot-kasabioliuotusta varten.</p> <p>Kokeiden ja kirjallisuuden perusteella selvisi, että arinakuonan kaltainen materiaali ei ole paras mahdollinen bioliuotuskohde, mutta liukenemistuloksia saatiin tästä huolimatta ja bioliuotus osoitautui joissakin määrin kemiallista liuotusta paremmaksi vaihtoehdoksi arinakuonan käsittelyyn. Koska olosuhteet muuttuvat mittakaavasta toiseen siirryttäessä, tarvitaan vielä lisätutkimuksia bioliuotuksen tarkemman toimivuuden ja taloudellisuuden selvittämiseksi.</p>	
Avainsanat Bioliuotus, jätteenpolto, mikrobit, arinakuona, kolonnikokeet	
Julkinen	

Field of Study Technology, Communication and Transport			
Degree Programme Degree Programme in Environmental Engineering			
Author(s) Heikki Heinonen			
Title of Thesis Bioleaching of Incinerator Bottom Ash: Review and Column Leaching Tests			
Date	17 April 2012	Pages/Appendices	51/1
Supervisor(s) Ms Merja Tolvanen, Principal Lecturer			
Client Organisation /Partners Savonia University of Applied Sciences, Environmental Technology			
<p>Abstract</p> <p>The aim of this thesis was to research bioleaching as an application for treating waste incineration bottom ash. It is possible to improve bottom ash utilization by extracting certain metals from it. The extracted metals can also be recycled and reused.</p> <p>Bioleaching, which is mainly utilized by the mining industry, stands for extracting metals from ores using micro-organisms. For example, microbes can produce acids and raise the temperature of the ore for leaching purposes. Bioleaching is a natural process, which can be enhanced by creating favorable conditions for the leaching microbes. When compared to other metal extraction processes, the bioleaching is found to be relatively economical, and if used correctly, environmentally friendly.</p> <p>The main task of this thesis was to carry out a comparison between bioleaching and chemical leaching with column leaching tests in the laboratory environment. Results were gathered from a period of nine months, during which a literature review was also made. This preliminary work was used to gather information for a larger scale heap leaching test.</p> <p>It was found out that a material like incinerator bottom ash is not the best possible target for bioleaching. However, the bioleaching was found out to be somewhat more efficient than chemical leaching in the treatment of bottom ash. More research is still needed to find out the precise technological and economical effectiveness of bioleaching in the treatment of incinerator bottom ash.</p>			
Keywords Bioleaching, waste incineration, microbes, bottom ash, column leaching			
Public			

## SISÄLTÖ

1	JOHDANTO.....	7
2	EKOKEM OY AB:N JÄTTEENPOLTTOlaitos .....	9
3	POLTETTAVAT JÄTEJAKEET .....	11
4	JÄTTEENPOLTON ARINAKUONA.....	14
4.1	Arinakuonan fyysiset ominaisuudet.....	14
4.2	Arinakuonan koostumus .....	15
4.3	Arinakuonan pH.....	17
4.4	Haitta-aineiden liukoisuudet ja pitoisuudet .....	17
4.5	Arinakuonan hyötykäyttö.....	19
5	BIOLIUOTUS .....	20
5.1	Bioliuotukseen vaikuttavat tekijät.....	21
5.2	Mikrobit ja mikrobitoiminta .....	22
5.2.1	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> ja <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> .....	23
5.2.2	<i>Leptospirillum ferrooxidans</i> ja <i>Leptospirillum ferriphilum</i> .....	24
5.3	Bioliuotusmekanismit .....	24
5.3.1	Suora bioliuotus .....	24
5.3.2	Epäsuora bioliuotus .....	25
5.4	Ei-sulfidiset yhdisteet .....	25
5.5	Mikrobien kasvatus ja ravinneliuos .....	26
5.6	Arinakuona bioliuotuksen kohteena .....	28
6	METALLIEN EROTTAMINEN BIOLIUOTUKSELLA LABORATORIO-OLOSUHTEISSA	30
6.1	Kolonnikoejärjestelyt.....	30
6.2	Kolonnikokeiden seuranta.....	33
6.2.1	Käytetty laitteisto .....	33
6.2.2	pH:n mittaaminen ja säätö .....	34
6.2.3	Lämpötila .....	35
6.2.4	Neste- ja ilmakierrot.....	36
6.2.5	Mikrobien tilan seuranta.....	38
6.2.6	Redox-potentiaali .....	40
6.2.7	Kolonnien huolto .....	41
7	BIOLIUOTUSKOKEIDEN TULOKSET .....	42
7.1	Metallianalyysit.....	42
7.2	Tulokset ja tulosten tarkastelu .....	43
8	TULOSTEN JOHTOPÄÄTÖKSET .....	47
	LÄHTEET .....	49

**LIITTEET**

Liite 1 Kolonnikokeiden mittauspöytäkirja

## 1 JOHDANTO

Suomen jätelaissa mainitaan, että jäte on ensisijaisesti hyödynnettävä aineena ja toissijaisesti energiana (Jätelaki L 3.12.1993/1072, 6 §). Osaa jätteistä ei voida nykyteknikan puutteiden tai korkeiden kustannusten takia hyödyntää aineena, joten jäte voidaan hyödyntää energia jätteenpoltossa. Ekokem Oy Ab ympäristöhuollon palveluiden tuottajana hyödyntää osan jätteistä energiana Riihimäen jätevoimalassaan. Polttoaineena jäte ei ole tasalaatuista, vaan se voi käytännössä sisältää melkein mitä tahansa ihmisten käytöstä poistamaansa ainetta.

Jätteenpoltossa muodostuu tuhkia, kuten muissakin polttolaitoksissa. Ekokem Oy Ab käyttää jätevoimalassaan arinatekniikkaa, jossa polttoaine poltetaan liikkuvan arinan päällä (Ekokem Oy Ab 2006, 12–14). Poltossa syntyvä pohjatuhka ja palamattomat kappaleet muodostavat arinakuonaa, jota voidaan verrata normaalin energialaitoksen pohjatuhkaan, joskin arinakuona on käytetystä polttoaineesta johtuen huomattavasti monimuotoisempaa.

Arinakuona sisältää huomattavan määrän erilaisia metalliyhdisteitä, mukaan lukien raskasmetalleja, mikä asettaa rajoitteita arinakuonan hyötykäytölle ja loppusijoitukselle. Lisäksi joitakin näistä metalleista voitaisiin hyödyntää raaka-aineena, mikäli ne saataisiin erotettua arinakuonasta edullisesti. Arinakuonalle on esitetty kirjallisuudessa erilaisia nimityksiä. Esimerkiksi Ekokem Oy Ab:n jätevoimalan ympäristöluvassa arinakuonaa nimitetään pohjakuonaksi (Ekokem Oy Ab, 2006). Vastaavasti VTT:n tiedote 2291 käsittelee yhdyskuntajätteiden termisen käsittelyn kuonien ja tuhkien hyötykäyttöä, ja ko. tiedotteessa puhutaan pohjatuhkasta, jonka eräs partikkelityyppi on nimeltään kuona (Laine-Ylijoki ym. 2005). Vakiintunutta käytäntöä ei ilmeisesti vielä ole.

Englanninkielisissä lähteissä arinakuonasta käytetään nimitystä "incinerator bottom ash" (IBA) tai "bottom ash" (esim. Li ym, 2004). "Bottom ash" -nimitystä voidaan käyttää kuitenkin myös tavanomaisen energiantuotannon pohjatuhkista. Incinerator viittaa tässä tapauksessa nimenomaan jätteenpolttoon. Tässä insinööriyössä käytetään arinakuona-nimitystä, jota myös projektin tilaaja Ekokem-Palvelu Oy käyttää.

Bioliuotuksella on alkujaan tarkoitettu mikrobien käyttöä malmien prosessoinnissa, jossa mikrobeja käytetään katalysoimaan luontaista metallien liukenemista sulfidista malmista. Tätä mikrobiologista prosessia on mahdollista hyödyntää myös kaivosteollisuuden ulkopuolella teknisissä jätteenkäsittelysovelluksissa sekä teollisuuden metallipitoisten sivuvirtojen käsittelyssä. (Vestola ym. 2009, 7.)

Tämä insinööritoiminta on osa Ekokem-Palvelu Oy:n Savonia-ammattikorkeakoululta tilaamaa arinakuonan bioliuotus -projektia. Insinööritoiminnan tarkoituksena on kokeilla bioliuotuksen soveltuvuutta arinakuonan käsittelyyn laboratorio-olosuhteissa kolonnikoiteiden avulla ja samalla määrittää mahdollisia säätöparametreja pilot-mittakaavan kasabioliuotuskoetta varten. Mikrobien liuotustehokkuuksia tarkastellaan metallien liukenemisen osalta ja niitä verrataan vastaavaan rikkihapolla tehtyyn kokeeseen. Tämän tyyppisiin prosesseihin yleensä kuuluva metallien talteenotto ei kuulu tämän insinööritoiminnan alueeseen.

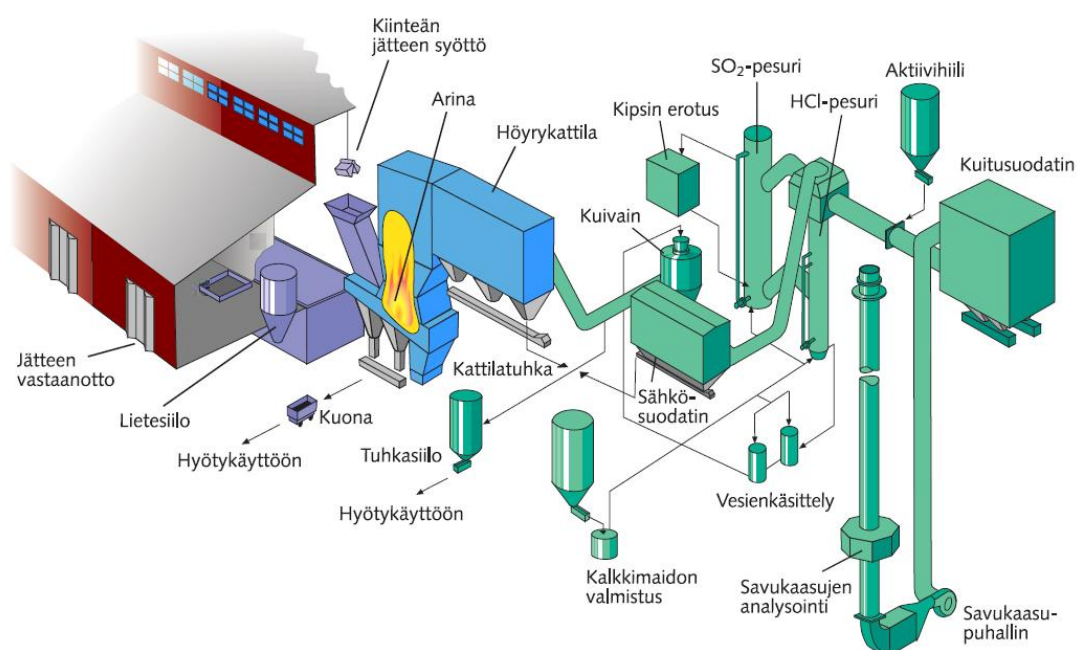
Kolonnikoiteille suoritetaan päivittäistä seurantaa ja säätöä, sekä viikoittain otetaan näytteet kiertoliuoksista metallianalyysia varten. Eräs tärkeimmistä seurattavista kohteista on kolonnien haponkulutus, jonka perusteella voidaan tarvittaessa arvioida prosessin taloudellista kannattavuutta. Näytteiden metallipitoisuudet määritetään ICP-AES -analyysilla.

Kolonnikoiteita varten mikrobeja kasvatetaan laboratoriossa siirrosteeksi eli ympiksi, jota käytetään myöhemmin myös pilotkokeessa. Mikrobeita pyritään sopeuttamaan arinakuonaan lisäämällä sitä kasvatukseen ja samalla voidaan kokeilla esimerkiksi lämpötilan vaikutusta mikrobien toimintaan ja kasvuun. Lisäksi ylläpidetään käytettävien mikrobien puhtasviljelmiä, jotta tarvittaessa ymppejä voidaan valmistaa lisää.



## 2 Ekokem Oy Ab:n JÄTTEENPOLTTOLAITOS

Ekokem Oy Ab:n vuonna 2007 Riihimäelle valmistunut jätevoimala tuottaa höyryä, kaukolämpöä ja sähköä käyttäen pääpolttoaineenaan syntypaikkalajiteltua yhdyskuntajätettä. Kuvassa 1 on esitetty voimalan toiminta. Voimala tuottaa lämpöä 200–280 GWh/a ja sähköä 35–50 GWh/a. Vuoden aikana jätettä poltetaan enintään 150 000 tonnia. Energiantuotantoon käytetään arinatekniikalla varustettua kattilaa, jonka toiminnan sivutuotteena syntyy tuhkia ja arinakuonaa n. 10–25 % jätteen massavirrasta. (Ekokem Oy Ab 2006, 6–7, 23.) Laitosalueella on myös oma polttolaitoksensa ongelmajätteille mutta sen toimintaa ei käsitellä tässä työssä.



**Kuva 1. Havainnekuva Ekokemin jätevoimalan toiminnasta (Ekokem Oy Ab)**

Poltettaessa jätteen sisältämästä energiasta saadaan hyödynnettyä yli 80 %. Tuotettu energia menee pääosin kaukolämpönä Hyvinkäälle ja Riihimäelle. Sähköä tuotetaan talvisin lähinnä Ekokemin omaan käyttöön ja kesäisin myös myyntiin. (Onikki 2007, 47.) Lisäksi tuotettua höyryä käytetään muissa Ekokemin prosesseissa (Ekokem Oy Ab 2006, 16).

Riihimäen polttolaitokselle tuodaan Hyvinkään, Hämeenlinnan, Riihimäen ja ympäröivien alueiden syntypaikkalajiteltu sekajäte sekä muita mm. teollisuudessa syntyviä jätteitä ja lietteitä. Tuotu jäte varastoidaan jätebunkkerissa, johon sopii 4–5 päivän

polttoaineet. Täysautomaattinen jätekahmari huolehtii jätteen vastaanotosta, sekoittamisesta ja syötöstä syöttösuppilon. (Onikki 2007, 47.)

Syöttösuppilon kautta jäte siirtyy poltettavaksi kattilaan. Kattilassa on viisivyöhykkeinen hydraulisesti liikuteltava arina, jonka kolme ensimmäistä vyöhykettä on vesijäähdytetty. Palamistapahtuma on hyvin hallittavissa johtuen liikkeiden ja ilmansyötön säädettävyydestä. (Onikki 2007, 47–48.) Jätteen jatkuva sekoitus pitää polttoaineen laadun tasaisena, mikä on tärkeää puhtaan palamisen kannalta. Kun tähän vielä yhdistetään korkea palamislämpötila ja riittävän suuren palotilan mahdollistama pitkä palo-aika, varmistetaan mahdollisimman tarkka loppuun palaminen ja energian hyödyntäminen. (Manninen 2008, 51.)

Vesijäähdytteistä arinaa pidetään luotettavana ja varmatoimisena. Lisäksi vesijäähdytys pienentää arinan mekaanista kulumista sekä parantaa laitoksen ajettavuutta. Myös herkkyys polttoaineen laadun vaihtelulle on pieni. Polttoa seurataan mittaamalla höyrykattilan prosessiarvoja, savukaasun lämpötiloja, happi- ja häkäpitoisuutta sekä mm. virtauksia ja paineita. (Ekokem Oy Ab 2006, 13.)

Ekokemillä on vuonna 1994 sertifioitu ISO 9001:2000 ja ISO 14001:1996-standardien sekä EMAS-asetuksen EY N:o 761/2001 mukainen laatu- ja ympäristöjärjestelmä. Jätteen esikäsittely ja vastaanotto sekä jätteenpoltto suoritetaan parhaan käyttökelpoisen tekniikan mukaisesti, kuten myös savukaasujen puhdistus. (Ekokem Oy Ab 2006, 8, 17.)

## 3 POLTETTAVAT JÄTEJAKEET

Ympäristöluvan mukaan Ekokem Oy Ab:n jätevoimalassa voidaan polttaa taulukon 1 mukaisia jätteitä (sivu 11). Enimmäisraja jätteenpoltoille on 150 000 tonnia vuodessa mutta taulukossa on esitetty myös jaekohtaiset enimmäismäärät. Energiantuotantoon tarvitaan myös käynnistys-, tuki- ja varapolttoaineita, joita ovat raskas ja kevyt polttoöljy. Lisäksi tukipolttoaineena käytetään jäteöljyä. (Ekokem Oy Ab 2006, 50.)

**Taulukko 1. Ympäristöluvan sallimat poltettavat jättejakeet (Ekokem Oy Ab 2006, 50)**

Jätejake	Jäteluokka	Jakeen enimmäismäärä (t/a)
Syntypaikkalajiteltu yhdyskuntajäte	20 01 01 ... 20 03 99	120 000
Kiinteät ongelmajätteet (klooripitoisuus < 1 %)	jäteluokasta riippumatta	30 000
Puhdistamoliete ja eläinperäinen jäte	02 02 01 ... 02 02 99 19 05 01 ... 19 06 99 19 08 01 ... 19 08 99	30 000
Sairaalajätteet	18 01 01 ... 18 02 08	5 000
Teollisuusjäte	02 01 01 ... 05 07 99 07 01 01 ... 09 01 99 12 01 01 ... 13 08 99 14 06 01 ... 14 16 05 15 01 01 ... 15 02 03 16 01 19, 16 01 22 16 02 09 ... 16 03 06 16 07 08 ... 16 07 99 16 10 01 ... 16 10 04 17 01 01 ... 17 09 04 19 01 02 ... 19 13 08	50 000
Nesteet/jätevesi (ongelmajätteen klooripitoisuus < 1 %)	jäteluokasta riippumatta	16 000
Muut jätteet kuten rakennusjäte	jäte-erän jäteluokka hyväksyttävä ympäristökeskuksella vähintään 1 kk ennen polttoa	30 000
Yhteensä enintään		150 000

Poltetut jätteet ja niiden ominaisuudet vaikuttavat suoraan arinakuonan koostumukseen. Esimerkiksi syntypaikkalajiteltu jäte voi olla hyvin heterogeenista, koska hyödynnettäviä jätteitä ei aina lajitella onnistuneesti. Ekokemin jätteenpolttolaitoksen eri jättejakeiden tuhkat ja muut palamistuotteet sekoittuvat keskenään poltettaessa, eikä eri jättejakeita tai tuhkia ole mahdollista erottaa toisistaan jätteenpolton jälkeen (Ekokem Oy Ab 2006, 9–11). Tästä syystä myös tässä työssä käytetyn arinakuonan jättejakeiden suhde ei ole tiedossa.

### **Yhdyskunta- ja teollisuusjäte**

Yhdyskuntajätteeksi lasketaan asuinkiinteistöissä muodostuva jäte tai siihen rinnastettava esim. teollisuudessa tai muussa palvelussa syntyvä jäte. Yhdyskuntajäte on syntypaikkalajiteltua, eli hyödynnettävät jakeet on jo eroteltu. Yhdyskuntajätteen tuhkapitoisuus on keskimäärin 20 % ja kosteuspitoisuus 25–45 %. (Ekokem Oy Ab 2006, 9.) Karkeasti arvioituna n. 2/3 poltetuista jätteistä on yhdyskuntajätettä ja 1/3 teollisuusjätettä. Muita jättejakeita poltetaan huomattavasti vähemmän.

### **Sairaalajäte**

Sairaalajäte on tässä yhteydessä sairaaloissa syntyvää tartuntavaarallista jätettä, tunnistamatonta ja tunnistettavissa olevaa biologista jätettä sekä viiltävää ja pistävää jätettä. Esimerkkeinä voidaan mainita elimet, leikkausjätteet, soluviljelmät ja neulat sekä ruiskut. Sairaalajätteen kosteuspitoisuus vaihtelee huomattavasti arviolta 20 %:sta 80 %:iin tuhkapitoisuuden ollessa n. 20 %. Sairaalajäte toimitetaan suoraan polttoon suljetuissa konteissa, eikä sitä varastoida laitoksella. (Ekokem Oy Ab 2006, 9–10.)

### **Eläinperäinen jäte**

Eläinperäinen jäte kattaa eläinperäiset sivutuotteet ja eläinjätteen, jotka toimitetaan polttolaitokselle esikäsiteltynä joko säkitettynä jauheena tai murskattuna pastamaisena jätteenä. Pastamainen jäte otetaan vastaan erillisessä tilassa, josta se pumpataan suoraan tulipesään. (Ekokem Oy Ab 2006, 10.)

## Puhdistamoliete

Polttolaitos vastaanottaa myös yhdyskuntien ja teollisuuden jätevedenpuhdistuksen lietteitä. Jätevedenpuhdistamo kuivaa lietteen n. 20 % kuiva-ainepitoisuuteen ennen sen toimittamista polttolaitokselle. Liete voi sisältää raskasmetalleja, joiden pitoisuudet vaihtelevat jäte-eräkohtaisesti. Liete pumpataan putkiston kautta suoraan tulipesään, eikä sitä varastoida laitoksella. Taulukossa 2 esitetään eri lähteistä laskettu keskiarvo puhdistamolietteiden raskasmetallipitoisuuksista. (Ekokem Oy Ab 2006, 11.)

**Taulukko 2. Puhdistamolietteen raskasmetallipitoisuuksien keskiarvot (Lohiniva, Mäkinen & Sipilä 2001, 21.)**

Raskasmetalli	Keskiarvo (mg/kg)
Arseeni (As)	17,4
Kadmium (Cd)	2,2
Kromi (Cr)	62,5
Kupari (Cu)	267,3
Elohopea (Hg)	1,5
Nikkeli (Ni)	46,8
Lyijy (Pb)	72,9
Seleen (Se)	1,6

## 4 JÄTTEENPOLTON ARINAKUONA

Arinakuona on jätteenpolton yhteydessä syntyvää jäännöstuotetta, joka muodostuu arinalla poltetusta jätteestä ja se on verrattavissa esimerkiksi energiantuotannon pohjatuhiin. Arinakuonalla on potentiaalisia hyötykäyttökohteita, kuten esimerkiksi Alan-komaissa teiden pohjarakenteiden ja meluvallien teko (VTT/GTK 2010, 4). Arinakuonaa käsitellään eri tavoin tavoitteena hyötykäyttöominaisuuksien parantaminen ja metallien talteenotto. Tässä työssä arinakuonan ominaisuuksia ja käsittelyä tarkastellaan lähinnä bioliuotuksen näkökulmasta.

Polton jälkeen arinakuona sammutetaan nopeasti, jolloin arinakuona jäähtyy ja jää lisäksi epästabiliin tilaan. Heti sammutuksen jälkeen arinakuona alkaa ikääntyä, jolloin arinakuona reagoi ilmakehän hiilidioksidin kanssa ja tapahtuu ns. karbonatisoituminen (Rendek ym. 2005, 73–74). Reaktio jatkuu kunnes kuonan sisältämän kalsiitin eli kalkkikiven ( $\text{CaCO}_3$ ) ja ilman hiilidioksidin välillä on tasapaino (Kaartinen 2004, 35).

Ennen mahdollista bioliuotusta arinakuonasta poistetaan magneettiset metallit sähkömagneetilla ja suurin osa messingistä sekä alumiinista saadaan poistettua pyörrevirtaerottimen avulla (Ekokem 7.6.2011). Kaikki puhtaatkaan metallit eivät näiden erotusmenetelmien avulla poistu, kuten esimerkiksi kuvan 2 (sivu 15) ohut metallinen tanko. Kokeisiin käytettävä arinakuona on esikäsitelty sekä magneettisesti että pyörrevirtaerottimella.

### 4.1 Arinakuonan fyysiset ominaisuudet

Arinakuona näyttää lähinnä tummalta moreenilta, jonka seassa on metallia, keraamisia kappaleita ja lasia. Osa poltetusta jätteestä on sintraantunutta tai sulanutta. Rae-ko ja koostumus vaihtelevat, kuten kuvasta 2 (sivu 15) voidaan nähdä. Kuivattuna arinakuona on miltei kauttaaltaan vaaleanharmaata ja kosteana tummanharmaata tai miltei mustaa. Haju muistuttaa tavallista maata sekä märkänä että kuivana. Orgaanista ainesta ei ole silmin erotettavissa.



**Kuva 2. Arinakuonaa muoviasiassa**

Arinakuonalle suoritettiin eräitä mittauksia Savonia-amk:n laboratorioissa. Vedenläpäisevyys testattiin vakiopainemenetelmällä 3.5.2011, jolloin tulokseksi saatiin  $1,46 \cdot 10^{-5}$  m/s, joka vastaa hienoa tai siltistä hiekkaa. Koetta varten arinakuona seulottiin #16 mm:n seulalla, joten luonnontilaisen yli 16 mm:n kappaleita sisältävän kuonan vedenläpäisevyys on todennäköisesti hieman mitattua parempi. Kirjallisuudessa esitetyt arvot vaihtelevat, koska eri maissa ja laitoksissa syntyy erilaisia kuonia ja tuhkia. Esimerkiksi Ranskassa tehdyssä tutkimuksessa vedenläpäisevyydeksi saatiin  $10^{-4} \dots 10^{-5}$  m/s ja Italiassa vastaavasti  $10^{-6} \dots 10^{-8}$  m/s (Laine-Ylijoki ym. 2005, 29).

Kuiva-aine/kosteuspitoisuus määritettiin SFS 3008 -standardin mukaan 27.5.2011 ja kokeen perusteella arinakuonan kosteuspitoisuus on n. 12 %. Arinakuonan kosteuspitoisuus voi vaihdella huomattavasti esimerkiksi varastoinnin aikana.

#### 4.2 Arinakuonan koostumus

Arinakuonan koostumukseen vaikuttaa poltettu jäte. Eri aineosien suhteelliset osuudet voivat vaihdella huomattavasti. Noin 15–45 % arinakuonan koostumuksesta on palamatonta materiaalia, kuten lasia, maamineraaleja ja metalleja. Sulamistuotteita on 55–85 % ja ne ovat pääosin lasia, silikaattimineraaleja tai oksidimineraaleja, kuten rautaa tai kalkkia. (Kaartinen 2004, 21.)

Arinakuona muodostuu pääosin piidioksidista ( $\text{SiO}_2$ ) ja kalsiumoksidista ( $\text{CaO}$ ). Myös muita metallioksiedeja on runsaasti. Yleensä ottaen huonosti haihtuvat korkean kiehumispisteen omaavat aineet jäävät arinakuonaan helpommin haihtuvien aineiden päätyessä lentotuhkaan ja sitä kautta puhdistuslaitteistoihin. (Li ym. 2004, 1399.)

Taulukkoon 3 on kerätty tyypillisiä eri alkuainepitoisuuksien vaihteluvälejä luonnonmaissa ja eri polttolaitosten pohjatuhkissa/arinakuonissa. Yleisellä tasolla tarkasteltuna voidaan huomata arinakuonan pitoisuuksien vastaavan luonnonmaiden pitoisuuksia joidenkin esitettyjen alkuaineiden kohdalla. Vastaavasti osa pitoisuuksista on huomattavasti luonnonmaita korkeammalla. Huomionarvoisia ovat etenkin raskasmetallit. Arinakuonaa voidaankin pitää ”keinotekoisena malmia”.

**Taulukko 3. Alkuainepitoisuuksien vaihteluvälejä luonnonmaissa ja jätteenpolton pohjatuhkassa/arinakuonassa (1) Kaartinen 2004, 22; 2) Österbacka & Törmä 2008)**

Alkuaine	Normaali vaihteluväli luonnossa (mg/kg) <sup>(1)</sup>	Vaihteluväli arinakuonassa (mg/kg) <sup>(1)</sup>	Riihimäen arinakuona (mg/kg) <sup>(2)</sup>
Alumiini (Al)	10 000–300 000	21 900–72 800	32 000
Antimoni (Sb)	–	10–423	200
Arseeni (As)	1–50	0,12–189	350
Barium (Ba)	100–3 000	400–3 000	1 750
Elohopea (Hg)	0,01–0,03	0,02–7,75	–
Kadmium (Cd)	0,01–0,70	0,3–70,5	–
Kalsium (Ca)	7 000–500 000	370–123 000	98 000
Kloori (Cl)	20–900	800–4 190	2 800
Kromi (Cr)	1–1000	23–3 170	2 500
Kupari (Cu)	2–100	190–8 240	11 400
Lyijy (Pb)	2–200	98–13 700	940
Magnesium (Mg)	600–6 000	400–26 000	12 700
Molybdeeni (Mo)	0,2–5	2,5–276	39
Nikkeli (Ni)	5–500	7–4 280	520
Rauta (Fe)	7 000–550 000	4 120–150 000	102 000
Sinkki (Zn)	10–300	613–7 770	2 570

Riihimäen jätteenpolttolaitoksen arinakuonan alkuainepitoisuudet vastaavat pitkälti arinakuonan yleisiä vaihteluvälejä. Ylitykset kuparin ja arseenin osalta voivat johtua mm. teollisuusjätteiden poltosta. On kuitenkin syytä muistaa, että pitoisuudet vaihte-



levat jonkin verran poltettujen jätteiden mukaan. Taulukosta ilmenee hyvin myös arinakuonan raskasmetallien suurempi osuus verrattuna luonnonmaihin.

#### 4.3 Arinakuonan pH

Arinakuonan sisältämät kalsiumin mineraalit nostavat pH:n huomattavan korkealle, yleensä 10–11 asti. Mikäli kuonia ei sammuteta polton jälkeen, pH voi nousta korkeammallekin. Ikääntyessään kuonan pH laskee, jolloin pH päättyy välille 8–8,5. Ikään-tymisen jälkeen pH ei laske helposti alle kahdeksan. Myös monien raskasmetallien liukoisuus on tuolloin pienimmillään. (Kaartinen 2004, 35.)

Bioliuotusta ajatellen kuonan ikäännyttäminen on tarpeen, vaikka raskasmetallien liukoisuus aluksi pienenee. Bioliuotuksessa käytettävät asidofiilit mikrobit tarvitsevat happamat olosuhteet, joten mitä alhaisempi lähtötilanteen pH on, sitä vähemmän happoa tarvitaan mikrobien elinolosuhteiden vakiinnuttamiseen.

#### 4.4 Haitta-aineiden liukoisuudet ja pitoisuudet

Suurin arinakuonan hyötykäyttöä ehkäisevistä tekijöistä on haitta-aineiden pitoisuus/liukoisuus. Valtioneuvoston ns. MaRa-asetuksessa (VNa 403/2009) esitetään raja-arvoja liittyen eräiden jätteiden käyttöön maanrakennuksessa. Seuraavan sivun taulukossa 4 vertaillaan kolonnikoikiisiin saadun arinakuonaerän metallisten haitta-aineiden liukoisuuksia ja pitoisuuksia MaRa-asetuksessa esitettyihin peitettyjen ja päällystettyjen rakenteiden raja-arvoihin. Lisäksi verrataan arinakuonan metallisten haitta-aineiden liukoisuuksia jätteen kaatopaikkakelpoisuuden raja-arvoihin.

**Taulukko 4. Haitta-ainepitoisuuksien ja liukoisuuksien vertailu (1) VNa 403/2009; 2) VNa 202/2006; 3) Arinakuonan kaatopaikkakelpoisuus)**

Haittus-aine	MaRa-asetuksen pitoisuuden raja-arvo (mg/kg) <sup>(1)</sup>	Kolonnikoe-erän pitoisuus (mg/kg) <sup>(3)</sup>	MaRa-asetuksen liukoisuuden raja-arvo (mg/kg) L/S 10 l/kg		Kaatopaikkakelpoisuuden liukoisuuden raja-arvo (mg/kg) L/S 10 l/kg			Kolonnikoe-erän liukoisuus (mg/kg) L/S 10 l/kg <sup>(3)</sup>
			Peitetty	Päällystetty	Pysyvä	Tavanomainen	Ongelma	
Antimoni, Sb	–	97	0,06	0,18	0,06	0,7	5	<u>0,6</u>
Arseeni, As	50	35	0,5	1,5	0,5	2	25	< 0,10
Barium, Ba	3000	–	20	60	20	100	300	1,7
Elohopea, Hg	–	–	0,01	0,01	0,01	0,2	2	< 0,001
Kadmium, Cd	15	1,2	0,04	0,04	0,04	1	5	< 0,010
Kromi, Cr	400	330	0,5	3,0	0,5	10	70	0,14
Kupari, Cu	400	<u>3 400</u>	2	6,0	2	50	100	<u>4,6</u>
Lyijy, Pb	300	<u>2 000</u>	0,5	1,5	0,5	10	50	< 0,10
Molybdeeni, Mo	50	29	0,5	6,0	0,5	10	30	<u>2,4</u>
Nikkeli, Ni	–	180	0,4	1,2	0,4	10	40	< 0,10
Seleen, Se	–	–	0,1	0,5	0,1	0,5	7	<u>0,18</u>
Sinkki, Zn	2000	<u>4 100</u>	4	12	4	50	200	0,14

#### 4.5 Arinakuonan hyötykäyttö

Arinakuonaa voidaan hyödyntää ympäristöluvallisissa rakenteissa ja sillä korvataan luonnonmateriaalien käyttöä. Esimerkiksi Ekokemin jätteenkäsittelyalueella arinakuonaa on käytetty suodatinkerroksessa, jakavassa kerroksessa sekä sideaineen kera kantavassa kerroksessa. (Marttila, 2011.)

Tällä hetkellä arinakuonaa käytetään Ekokemin oman ongelmajätekaatopaikan pohjan kuivatuskerroksessa ja Hämeenlinnassa Kiertokapulan tavanomaisen jätteen kaatopaikalla kaasunkeräyskerroksessa. Mikäli arinakuonaa käytettäisiin Kiertokapulan Hyvinkään kaatopaikalla vastaavan rakenteen tekoon, täytyisi sen täyttää maanrakennusasetuksessa tuhkalta esitetyt kriteerit. (Österbacka, 2011.)

Bioliuotuksen tavoitteena on puhdistaa arinakuonaa niin paljon, että kyseiset kriteerit täyttyisivät, jolloin hyötykäyttöön riittäisi pelkkä ilmoitusmenettely, eikä ympäristölupaa tarvittaisi. (Österbacka, 2011.)

## 5 BIOLIUOTUS

Bioliuotuksella tarkoitetaan metallipitoisten materiaalien sisältämien metallien muuttamista liukoiseen muotoon mikrobien avulla. Yleensä käsittelykohteina ovat kaivosteollisuuden sulfidipitoiset malmit, joista metallien erottaminen olisi muutoin kannattamatonta. Metallit liukenevat luonnostaan sulfidipitoisista malmeista ja mikrobit toiminnallaan katalysoivat liukenemista. Lisäksi bakteeritoiminta vapauttaa ferrosulfaattia ja rikkihappoa, jotka entisestään kiihdyttävät metallien liukenemista. Teollisissa prosesseissa mikrobien määrää kasvatetaan ja niiden elinolosuhteita pyritään parantamaan, mikä kiihdyttää bioliuotusta. (Vestola ym. 2009, 6–7.)

Useimmat bioliuotuksessa hyödynnettävät mikrobit ovat kemolitotrofisia asidofiilejä, jotka saavat energiansa hapettamalla rautaa tai epäorgaanisia rikkiyhdisteitä. Edellä mainittujen mikrobien lisäksi bioliuotuksessa voidaan hyödyntää joitakin heterotrofisia bakteereja sekä arkkeja ja sieniä. (Vestola ym. 2009, 6.) Sienet eivät sovellu kolonni- tai kasbioliuotuskokeisiin kasvattamansa biomassan takia, vaan ne käyvät paremmin esimerkiksi reaktorikokeisiin.

Bioliuotusta on käytetty malmien käsittelyyn yli 2000 vuoden ajan mm. kuparin osalta, mutta bakteerien vaikutus metallien liukenemiseen on tiedetty vasta n. 60 vuoden ajan (Bosecker, 1997, 592). Viimeaikoina on tutkittu bioliuotuksen soveltamista malmien lisäksi myös muihin metallipitoisiin materiaaleihin. Syitä ovat mm. materiaalien pienet metallipitoisuudet, joka tekee perinteisten metallinerotusmenetelmien käyttämisestä kannattamatonta.

Brandl ja Faramarzi (2006) ovat listanneet yleisiä biotekniikan hyötyjä ja haittoja. Hyödyiksi on luettu mikrobien toiminta luonnollisena biokatalyyttina, biotekniikoiden alhaiset haitalliset päästöt ja matalatasoisen tekniikan tarve mataline kustannuksineen. Haittoja ovat vastaavasti olosuhteiden kontrollointi optimitohon säilyttämiseksi, biologisten prosessien herkkyys ympäristötekijöille, mikrobien rajallinen haitta-aineiden sietokyky ja prosessien pitkäkestoisuus. (Brandl & Faramarzi, 2006, 94.)

## 5.1 Bioliuotukseen vaikuttavat tekijät

Bioliuotukseen ja sen toimivuuteen vaikuttavia tekijöitä on useita. Suurimpia vaikuttajia ovat mikrobien tehokkuus ja liuotettavan materiaalin kemialliset ja fyysiset ominaisuudet. Maksimaalinen liuotustehokkuus on mahdollista saavuttaa vain optimaalisissa mikrobien kasvuolosuhteissa. (Bosecker, 1997, 595.)

### **Ravinteet**

Bioliuotuksessa yleisimmin käytettävät mikrobit ovat kemolitoautotrofisia, joka tarkoittaa sitä, että mikrobit tarvitsevat vain epäorgaanisia yhdisteitä kasvaakseen. Yleensä tarvittavat yhdisteet ovat saatavissa liuotettavasta materiaalista ja muusta ympäristöstä. Optimaalista kasvua haettaessa voidaan antaa lisäravinteina mm. rautaa ja rikkiä. (Bosecker, 1997, 595.)

### **Happi ja hiilidioksidi**

Mikrobien toiminta ja kasvu edellyttää riittävää hapensaantia, joka laboratorioolosuhteissa voidaan luoda esimerkiksi ravistuksella tai ilmastuksella. Kasabioliuotuksessa riittävän hapensaannin varmistaminen voi olla teknisesti vaikeaa. Hiilidioksidi toimii mikrobien ainoana hiilenlähteenä ja tarvittavan hiilidioksidin mikrobit saavat ilmasta. (Bosecker, 1997, 595.)

### **pH**

pH vaikuttaa sekä mikrobien kasvuun ja toimintaan että metallien liukenemiseen. Erilaiset mikrobit viihtyvät eri happamuuksissa mutta raudan ja rikin mikrobisen hapon kannalta optimaalinen pH-alue on välillä 2–2,5 (Bosecker, 1997, 595). Lisäksi matalat pH-pitoisuudet ovat haitallisia useille mikrobeille, joten luonnosta tulevat mikrobit eivät voi kilpailla bioliuotusmikrobien kanssa samoissa elinolosuhteissa.

### **Lämpötila**

Mikrobit voivat liuottaa metalleja hyvinkin alhaisissa lämpötiloissa, jopa 4 °C:ssa. Optimaalilämpötilat raudan ja rikin hapettamisen kannalta ovat kuitenkin lähempänä 30 °C:ta. Korkeammissa lämpötiloissa (50–80 °C) liuotukseen voidaan käyttää termofiilisiä mikrobeja. (Bosecker, 1997, 595.)

## **Käsiteltävä materiaali**

Käsiteltävän materiaalin vaikutus bioliuotukseen on suuri. Korkeat karbonaattipitoisuudet nostavat pH:ta ja inhiboivat tai jopa pysäyttävät mikrobitoiminnan kokonaan. pH voidaan laskea ulkoisella happolisäyksellä, joka voi vaikuttaa kipsin muodostukseen ja prosessin hintaan. Partikkelien pinta-ala vaikuttaa suoraan liuotusnopeuteen. Mitä suuremmaksi pinta-ala saadaan, sitä nopeampaa liuotus on. Lisäksi massan tiheyden kasvatus nopeuttaa liuotusta mutta samalla esimerkiksi raskasmetallipitoisuudet voivat nousta mikrobien toiminnan kannalta haitalliselle tasolle. (Bosecker, 1997, 595–596.)

## **Raskasmetallit**

Metallisulfidien liuotus nostaa metallipitoisuuksia liuksissa. Liuotukseen osallistuvat mikrobit kestävät yleensä ottaen hyvin raskasmetalleja ja eri kantoja on mahdollista sopeuttaa suuriin pitoisuuksiin. Tämä tapahtuu nostamalla metalli- tai ravinnepitoisuuksia asteittain. (Bosecker, 1997, 596.)

## **Tensidit ja orgaaniset aineet**

Tensidit ja orgaaniset aineet vaikuttavat kemolitotrofisiin mikrobeihin yleensä inhiboivasti vähentäen pintajännitystä ja hapensiirtoa. Mikäli näitä aineita käytetään metallien erottamiseen liuoksesta, ovat aineet poistettava ennen liuoksen palauttamista kiertoon. (Bosecker, 1997, 596.)

## **5.2 Mikrobit ja mikrobitoiminta**

Bioliuotuksessa käytettävät kemolitotrofiset mikrobit saavat tarvitsemansa energian epäorgaanisten rauta- ja rikkiyhdisteiden hapettamisesta (Vestola ym. 2009, 7). Tarvittava hiili ja happi saadaan ilmasta ja muut tarvittavat ravinteet joko kasvatuksessa käytettävästä ravinneliuoksesta tai liuotettavasta materiaalista.

Mikrobien toiminta katalyyttinä sulfidipitoisten materiaalien käsittelyssä perustuu siihen, että biokemiallisten reaktioiden tuloksena vaikealiukoiset metallisulfidit hapettuvat helpoliukoisiksi metallisulfaateiksi. Bioliuotus voidaan jakaa suoraan ja epäsuoraan liuotukseen, jotka eroavat toisistaan hapetustapansa perusteella. (Bosecker, 1997, 594.)

Kokeissa käytettiin kahden eri suvun mikrobeja, jotka tilattiin saksalaisesta mikro-organismien kantakokoelmasta DSMZ:sta (Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH).

#### 5.2.1 *Acidithiobacillus thiooxidans* ja *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Aktiivisimmat bioliuotusbakteerit kuuluvat sukuun *Acidithiobacillus*. Nämä ovat aerobisissa olosuhteissa kasvavia gramnegatiivisia sauvabakteereita, jotka käyttävät ilmakehän hiilidioksidia hiilenlähteenään. Suurin osa *At.* suvun bakteereista saa energiansa hapettamalla pelkistynyttä tai osittain pelkistynyttä rikkiä mukaanlukien sulfideja, alkuainerikkiä ja thiosulfaattia, jolloin lopullisena reaktiotuotteena syntyy sulfaatteja. (Bosecker, 1997, 592.)

Bakteerien katalysoima bioliuotus tapahtuu pH-alueella 1,5–3, jossa metalli-ionit säilyvät liukoisina. *At.* suvun bakteereista *At. thiooxidans* ja *At. ferrooxidans* ovat tärkeitä bioliuotuksen kannalta, koska ne pystyvät kasvamaan alhaisessa pH:ssa muiden *Acidithiobacillus* -suvun bakteereiden sijaan, jotka hapettavat rikkiä pH-alueilla, joissa metallit eivät säily liukoisina. (Bosecker, 1997, 592.)

*Acidithiobacillus thiooxidans*, joka eristettiin maaperästä vuonna 1922, hapettaa tehokkaasti alkuainerikkiä ja osittain pelkistyneitä rikkiyhdisteitä. Bakteerin toiminta tuottaa rikkihappoa, joka laskee ympäristön pH:n hyvinkin alhaiseksi ja samalla rapauttaa kiviainesta, jolloin happoon liukenevat metalliyhdisteet kulkeutuvat vesiliuokseen sulfaatteina. (Bosecker, 1997, 592.) DSMZ-kantakokoelman ravinneohjeen perusteella *At. thiooxidansin* eri kannat suosivat eri pH:ta ainakin kasvatusvaiheessa. (DSMZ 2007)

*Acidithiobacillus ferrooxidans* eristettiin happamista hiilikaivoksen valumavesistä vuonna 1947. Morfologisesti se on identtinen *At. thiooxidansin* kanssa mutta se hapettaa sukulaisiinsa verrattuna rikkiä erittäin hitaasti. Sen sijaan aerobisissa oloissa se hapettaa ferrirautaa tai anaerobisissa oloissa pelkistyneitä rikkiyhdisteitä, jolloin se käyttää ferrirautaa elektronin vastaanottajana hapen sijaan. (Bosecker, 1997, 593.)

### 5.2.2 *Leptospirillum ferrooxidans* ja *Leptospirillum ferriphilum*

*Leptospirillum ferrooxidans* hapettaa ferrorautaa *At. ferrooxidansin* tavoin mutta ei pysty hapettamaan rikkiä tai rikkiyhdisteitä. *L. ferrooxidans* ei siis yksinään sovellu bioliuotukseen vaan tarvitsee *Acidithiobacillus*-suvun bakteereita bioliuotuksen onnistumiseksi. *L. ferrooxidans* sietää alhaisempaa pH:ta kuin *At. ferrooxidans* sekä myös suurempia uraani-, molybdeeni- ja hopeapitoisuuksia. Kuparin sietokyky on kuitenkin alhaisempi. Edellä mainitut bakteerit kasvavat parhaiten lämpötila-alueella 25–35 °C. (Bosecker, 1997, 593.)

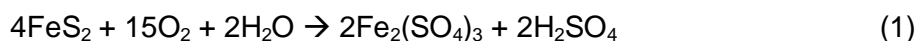
*Leptospirillum ferriphilum* on samankaltainen *L. ferrooxidansin* kanssa mutta se viihtyy hieman alhaisemmassa pH:ssa ja selviää myös korkeammissa lämpötiloissa. Joi-takin kantoja on tavattu jopa 45 °C:ssa. (Coram & Rawlings, 2002.)

## 5.3 Bioliuotusmekanismit

Bioliuotusmekanismien toiminnasta on esitetty erilaisia teorioita. Aiemmin bioliuotusmekanismit jaettiin suoraan ja epäsuoraan bioliuotukseen, jotka esitellään kappaleis-sa 5.3.1 ja 5.3.2. Myöhemmin suoran bioliuotuksen olemassaoloa on epäilty ja nyky-tiedon valossa ilmoitetaankin bioliuotuksen perustuvan kolmeen pääperiaatteeseen, jotka ovat epäorgaanisten ja orgaanisten happojen muodostus, hapetus-pelkistysreaktiot sekä kompleksien muodostuminen. Tällöin mikrobien tehtävä on luoda liuotuskemikaalit ja suotuisat olosuhteet liuotusreaktioiden tapahtumiselle. (Vestola ym. 2009, 7).

### 5.3.1 Suora bioliuotus

Suorassa bioliuotuksessa bakteeri ja sulfidimineraalin pinta ovat fyysisessä kontak-tissa toistensa kanssa ja sulfidin hapetus sulfaatiksi tapahtuu entsyymeiden kataly-soimien askelten kautta. Alla on reaktioyhtälö mikrobien toimesta tapahtuvasta pyriitin eli rikkikiisun ( $\text{FeS}_2$ ) hapetuksesta rauta(III)sulfaatiksi ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) ja rikkihapoksi ( $2\text{H}_2\text{SO}_4$ ). (Bosecker, 1997, 594.)



*At. ferrooxidans* pystyy liuottamaan suoraan myös rautaa sisältämättömiä sulfideja, jolloin reaktioyhtälö on ao. mukainen, jossa MeS on metallisulfidi. (Bosecker, 1997, 594.)





Joidenkin todisteiden mukaan mikrobien on oltava läheisessä kontaktissa liuotettavan mineraalin kanssa mutta tarkkaa tietoa kiinnittymisestä tai metallin liukenemisen alullepanosta ei ole. Mikrobit eivät kiinnity koko mineraalipinnan alueelle vaan suosivat tiettyjä pinnan epätäydellisyyksiä. Metallin liukeneminen johtuu mineraalien ja mikrobien välisistä elektrokemiallisista vuorovaikutuksista. (Bosecker, 1997, 594.)

### 5.3.2 Epäsuora bioliuotus

Epäsuorassa bioliuotuksessa mikrobit muodostavat aineenvaihduntatuotteita, jotka hapettavat sulfidimineraaleja kemiallisesti. Happamassa liuoksessa kyseinen aine on ferrirautaa. Reaktioyhtälö metallien liukenemiselle on tuolloin alla olevan mukainen. (Bosecker, 1997, 594.)



Tarpeeksi suuren rautapitoisuuden säilyttäminen vaatii happamat olosuhteet, joissa pH on alle 5. Reaktiossa muodostuva ferrorauta ( $\text{FeSO}_4$ ) hapettuu uudestaan ferriraudaksi *At. ferrooxidansin* tai *L. ferrooxidansin* toimesta, jonka jälkeen se voi osallistua reaktioihin uudestaan. (Bosecker, 1997, 594.)

Mikrobit eivät ole suoraan kosketuksissa mineraalin pinnan kanssa, vaan toimivat katalyyttinä ferroraudan hapettumisessa, joka ilman mikrobeja olisi erittäin hidasta. pH-alueella 2–3 ferrorauta hapettuu mikrobien toimesta n.  $10^5 \dots 10^6$  kertaa nopeammin kuin kemiallisesti. Samassa reaktiossa muodostuva rikki hapettuu rikkihapoksi *At. ferrooxidansin* ja *At. thiooxidansin* toimesta reaktioyhtälön 4 mukaisesti.



*At. thiooxidansin* rooli bioliuotuksessa onkin lähinnä muodostaa suotuisat olosuhteet ferrirautaa hapettaville mikrobeille (Bosecker, 1997, 594).

### 5.4 Ei-sulfidiset yhdisteet

Tyypillisesti bioliuotuksen kohteena ovat olleet sulfidipitoiset materiaalit. Metallit voivat esiintyä kuitenkin mm. oksidi-, silikaatti- tai karbonaattimineraaleina, jolloin ferrirauta ei katalysoi metallien liukenemistä. Tällöin metallien liukeneminen perustuu

mikrobien hapontuotantoon ja kompleksien muodostukseen. Mikrobit voivat erittää kompleksoivia yhdisteitä tai muodostaa kelaatteja, jolloin metallien liukeneminen tehostuu. Erityisesti siirtymämetallit ovat taipuvaisia muodostamaan komplekseja. (Vestola ym. 2009, 11–12).

## 5.5 Mikrobin kasvatusta ja ravinneliuosta

Kokeita varten tilattiin Saksasta neljä eri kaupallista mikrobikantaa ja lisäksi ympin tekoon käytettiin jo aiemmissa bioliuotuskokeissa käytettyä *At. thiooxidans*. Kantoja kasvatettiin ympin lisäksi erillisinä puhdasviljelminä, joille oli omat DSMZ:n mukaiset ravinneliuoksensa. Käytetyt puhtaat mikrobikannat ja niiden ravinneliuokset on merkitty taulukkoon 5. Taulukossa esitetään myös kunkin kannan optimilämpötila ja pH.

**Taulukko 5. Käytetyt kannat ja puhdasviljelmien ravinneliuokset**

Mikrobikanta (DSM nro.)	Ravinneliuos	Lämpötila (°C)	pH
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> (DSM 11477)	DSMZ 271 (APH)	30	2,0
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> (DSM 17398)	DSMZ 882 (HH)	25	1,8
<i>Leptospirillum ferrooxidans</i> (DSM 2391)	DSMZ 882 (HH)	30	1,8
<i>Leptospirillum ferrophilum</i> (DSM 14647)	DSMZ 882 (HH)	37	1,8
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> (DSM 9463)	DSMZ 670 (MS)	28	3,5

Myöhemmin tilattiin myös toinen *Acidithiobacillus thiooxidans* -kanta (DSM 11478), jonka optimi-pH on alhaisempi ja joka siten voisi sopia paremmin koeolosuhteisiin. Tätä kantaa ei kuitenkaan lisätty kokeisiin tarkasteluajanjakson aikana.

Mikrobiympin kasvatukseen käytetty ravinneliuos sisältää raudan ja rikin lisäksi myös muita mikrobien tarvitsemia ravintoaineita. Puhdasviljelmissä ylläpidettäviä kantoja varten tarvittavat kemikaalit liuotetaan ionivaihdettuun veteen, mutta muutoin kasvatuksissa käytetään normaalia vesijohtovettä, jonka pH säädetään mikrobien tarvitsemalle tasolle. Taulukkoon 6 (sivu 27) on listattu ravinneliuoksen aineosat. Ao. kemikaalien lisäksi käytetään rikkihappoa pH:n laskemiseen mikrobeille sopivalle alueelle. Kasvatuksen pH pidetään n. 1,8:ssa.

**Taulukko 6. Ravinneliuoksen aineosat**

Ravinne	Määrä (g/l)
Ammoniumnitraatti $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2,00
di-Kaliumvetyfosfaatti $\text{K}_2\text{HPO}_4$	0,25
Magnesiumsulfaatti heptahydraatti $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0,25
Kaliumkloridi KCl	0,10
Kalsiumnitraatti $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,01
Rikki S	2,50
Ferrosulfaatti $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	8,00

Puhdasviljelmiä pidetään yllä ravistelupulloissa, joissa myös ympin kasvatus aloitetaan. Mikrobikasvatus on asteittaista ja ravistelupullojen jälkeen tilavuutta kasvatetaan. Kun kulloisenkin kasvatusasteen solutiheys on tarpeeksi suuri, voidaan siirtyä seuraavaan kasvatusvaiheeseen, joka voi olla tilavuudeltaan kymmenen kertaa edellisistä suurempi. Käytännössä mikrobiymppiä tehtäessä osa puhdasviljelmistä sekoitetaan aluksi keskenään ja näin saatu ymppi siirretään kasvamaan fermentoriin (kuva 3). Fermentorivaiheen jälkeen ymppiä voidaan siirtää kasvamaan muihin astioihin. On huomioitava, että ilmastuksen ja lämpötilan on oltava mikrobikasvun kannalta riittävä kaikissa kasvatusvaiheissa.

**Kuva 3. Mikrobiymppi fermentorissa. Kuva Arja Ruokojärvi 2011.**

Kokeita varten kasvatettava ympäsi siirrettiin kasvamaan fermentorista 200 l kasvatusastiaan, johon aluksi tehtiin n. 40 litraa liuosta. Astian lämmitykseen käytettiin lämpömattoa ja astia eristettiin lämmönhukan pienentämiseksi. Sekoitus ja ilmastus toteutettiin pohjasta päin paineilmaa puhaltavalla pyörösuuttimella. Seuraava kasvatusaste oli 1000 litran astia, joka niin ikään eristettiin ja varustettiin lämmitys- ja ilmastuslaitteilla. Ilmastus ei tapahtunut pohjasta käsin vaan astiaan upotetun reiitetyn putken kautta.

1000 litran astiaan lisättiin myöhemmin myös 1 kg arinakuonaa, jotta mikrobeilla olisi mahdollisuus sopeutua arinakuonaan jo kasvuvaiheessa. Arinakuonan lisäys nosti pH:ta ja sitä laskettiin rikkihapon avulla, vaikka todennäköisesti mikrobien oma happotuotanto olisi todennäköisesti laskenut pH:ta myöhemmin. Arinakuonaa ei lisätty 200 litran astiaan, koska kolonnikokeissa tarvittu nestelisyys otettiin sieltä. Tällä pyritään minimoimaan ulkopuolisten metallien pääsy kolonnien kiertoliuoksiin.

Vesi haihtuu ajan mittaan pois kasvatusliuoksista, joten sekä nestettä että ravinteita on aika ajoin lisättävä. Myös kasvanut mikrobiitiheys mahdollistaa nestemäärän kasvattamisen. Lisäksi pH laskee ja esimerkiksi *At. thiooxidansin* osalta jäädään kauas optimi-pH:sta. Kokeiden aikana ei ollut käytettävissä menetelmiä mikrobikantojen tunnistamiseen, joten ei voida varmuudella sanoa, mikä laji menestyy kasvatuksessa parhaiten tai onko mahdollista, että jokin laji häviää kokonaan.

Puhdasviljelmät uusitaan kuukausittain, jotta kannat pysyvät elinvoimaisina. Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että osa liuoksesta kaadetaan pois ja tilavuus korvataan uudella ravinneliuoksella. Poiskaadetut nesteet hyödynnetään isomman mittakaavan kasvatuksissa.

## 5.6 Arinakuona bioliuotuksen kohteena

Arinakuonaa ei voida suoraan verrata kaivosteollisuuden malmeihin bioliuotettavuuden osalta. Suurimmat erot muodostuvat metallioksidien määrästä ja arinakuonan korkeasta pH:sta. Ennen tätä insinööritöitä ja kolonnikokeita Savoniassa suoritettiin esiselvitys arinakuonan sopivuudesta bioliuotukseen, jonka perusteella bakteerit sopivat arinakuonan bioliuotukseen sieniä paremmin. Tuolloin verrokkina ollut rikkihappo tehty kemiallinen liuotus oli liuottanut kuonaa huomattavasti mikrobeja tehottomammin (Ruokojärvi 2011, 8–9).

Koska arinakuona sisältää metallisulfidien sijaan metallioksiedeja, mikrobien muodostama ferrirauta ei katalysoi liukenemista, vaan mahdollinen liukeneminen tapahtuu mikrobien hapontuotannon ja komplekseja muodostavien yhdisteiden kautta. Tämä voi vaikuttaa huomattavasti metallien liukenemiseen ja erot verrattuna kemialliseen liuotukseen voivat jäädä pieniksi.

Arinakuonan korkea pH vaikuttaa mikrobeihin inhihoivasti, ellei pH:ta pidetä tarpeeksi alhaisena. Vaikka mikrobit tuottavat normaalisti rikkihappoa, voi kuonan vähäinen sulfidipitoisuus olla esteenä oman hapontuotannon tehokkuudelle. Ravinneliuokseen lisättävä rikki voi kompensoida arinakuonan rikin vähäisyyttä. pH pidetään alhaisena rikkihappolisäyksillä.

Arinakuonan raekoko vaihtelee suuresti, mikä voi vaikuttaa liuotustehokkuuteen etenkin kun agglomerointia ei suoriteta. Talvivaaran nikkelikaivoksella louhittu malmi murskataan ja agglomeroidaan ennen läjittämistä, jolloin malmin raekooksi saadaan n. 8 mm, joka on todettu optimaaliseksi raekooksi TTY:n tutkimuksissa (Heikkinen 2008; 10, 25). Tuolloin # 8 mm seualta 80 % menee alitteeksi ja seualle jää 20 % massamäärästä (Heikkinen 2008, 12). Myös muilta ominaisuuksiltaan kuten metallipitoisuuksiltaan arinakuona on hyvin heterogeenista, joka tuo omat haasteensa mikrobien toiminnalle.

Agglomeroinnin tavoite on sitoa pienet partikkelit isompiin, jolloin ilman ja veden läpivirtaavuudet kasassa paranevat (Heikkinen 2008, 13). Hienoaineksen ollessa irrallaan kyseiset virtaavuudet voivat heikentyä ja kanavoitumisen mahdollisuus on suurempi. Lisäksi Savonia-amk:n kolonnikokeiden perusteella hienoaaines voi jopa aiheuttaa tukkeutumia neste- ja ilmakierroissa. Lisäksi ajan mittaan arinakuona pakkaantui tiiviiksi ainakin mikrobikolonnin alaosassa.

## 6 METALLIEN EROTTAMINEN BIOLIUOTUKSELLA LABORATORIO-OLOSUHTEISSA

Bioliuotusta oli tarkoitus tutkia pilot-mittakaavan kasabioliuotuskokeena Kuopion Sor-sasalossa. Myöhemmin koealueen paikka vaihdettiin Ekokemin Kuulojan käsittely-alueelle Riihimäelle. Samalla myös kokeeseen suunniteltu arinakuonan määrä kasvoi 30 tonnista 300 tonniin. Pilotkokeen aloitus viivästyi suunnitellusta, joten viivästyneen aikataulun takia tässä insinöörityössä käsitellään laboratoriossa tehdyt kolonnikokeet ja niistä saadut tulokset. Pilotkokeet ja sen ylösajo alkavat keväällä tai kesällä 2012.

Ennen kasabioliuotuksen aiottua aloitusajankohtaa pyrittiin selvittämään tarvittavia parametreja laboratorio-olosuhteissa kolonnikokeiden avulla. Kolonnikokeista saatiin myös tuloksia metallien liukenevuudesta ja tuloksia voitiin verrata rikkihapolla tehtyyn rinnakkaiskokeeseen.

### 6.1 Kolonnikoejärjestelyt

Kolonnikokeiden toiminta perustuu arinakuonan liuottamiseen ylhäältä alaspäin valuvan kiertoliuoksen avulla. Arinakuonapylvään läpi suodautuessaan kiertoliuos liuottaa arinakuonassa olevia metalleja. Liuoskierto on jatkuvatoiminen ja uutta liuosta lisätään tarvittaessa. Metallit voidaan poistaa kiertoliuoksesta saostamalla, mutta kolonnikokeissa saostusta päätettiin olla koittamatta. Kolonnikoelaitteisto on nähtävissä seuraavalla sivulla kuvassa 4.

Kolonnikokeiden tarkoituksena pilot-vaiheen säätöjen selvittämisen lisäksi oli vertailla laimean rikkihappoliuoksen (kemiallinen liuotus) ja mikrobiliuoksen (biologinen liuotus) kykyä liuottaa metalleja arinakuonasta. Kolonnikokeet mahdollistivat erilaisten ilma- ja nestevirtausten tutkimisen sekä esimerkiksi mikrobien ravinnelisäyksen vaikutuksen tutkimisen. Käytännön tekijöistä eräs tärkeimmistä selvityksen kohteista oli pH:n säätöön tarvittavan rikkihapon määrä.

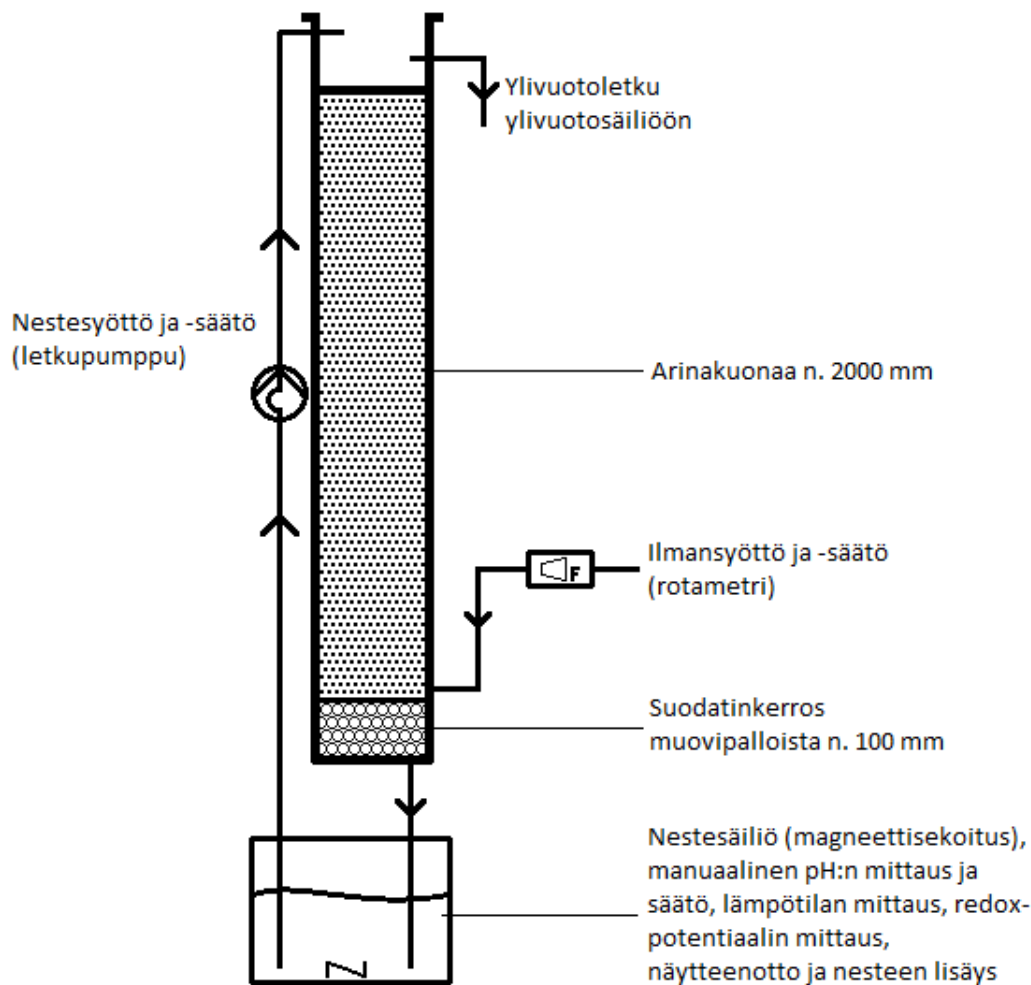
Kolonnikoelaitteisto rakennettiin sekä rikkihappo- että mikrobiliuokselle, mikä ilmenee hyvin seuraavan sivun kuvasta 4, jossa näkyvät erilliset putket kullekin liuokselle. Kolonniputkena käytettiin halkaisijaltaan 110 mm muoviputkea, joka oli n. 2,3 m korkea. Kiertoliuos syötettiin letkupumpun avulla kolonnin yläpäähän, josta se valui n. 2 metriä paksun arinakuonakerroksen ja suodatinkerroksen läpi takaisin nestesäiliöön. Nestesäiliössä oleva liuos sekoitettiin magneettisekoittimen avulla, joka lisäksi hie-man lämmitti liuosta kuumetessaan käytön aikana.



Kuva 4. Kolonnikoelaitteisto



Kolonnin metalliset osat eivät ole kosketuksissa nesteiden kanssa lukuun ottamatta ruostumattomasta teräksestä valmistettuja silikoniletkulla päällystettyjä ruuveja, joilla aiemmat ilmansyöttöaukot on tukittu. Ilma pääsee kolonniin avoimesta yläpäästä ja paineilman avulla tapahtuvasta ilmansyötöstä kolonnien puolivälissä. Aluksi paineilma syötettiin kolonnin alaosaan, kuten kuvista ilmenee. Kolonnien huollon yhteydessä ilmansyöttöpisteet siirrettiin ylemmäs kolonneihin ilmansyötön tukkeutumisen vuoksi. Kolonnin toimintaperiaate ilmenee kuvasta 5.



**Kuva 5. Kolonnin periaatepiirros**

Kolonnit nimettiin rikkihappokolonniksi (R) ja bakteerikolonniksi (B). Kolonnikokeiden seuraamista varten luotiin pöytäkirja, johon merkattiin päivittäiset (pl. viikonloput ja muut lomat) mittaustulokset ja säätötoimenpiteet sekä näihin käytetyt kemikaalimäärät. Lisäksi pöytäkirjaan oli mahdollista merkitä muita kokeisiin liittyviä huomioita. Esimerkki pöytäkirjasta on liitteessä 1.



Tämä insinöörityö kattaa kolonnikokeet ensimmäisen yhdeksän koekuukauden ajalta. Tällä ajanjaksolla oli yhteensä 265 koevuorokautta, joista mittaustietoa on saatavilla 184 koevuorokaudelta.

## 6.2 Kolonnikokeiden seuranta

Edellisen sivun kuvasta 5 ilmenevät myös kolonnikokeiden mittauskohteet ja suureet, jotka käydään läpi tässä kappaleessa mittaus- ja säätölaitteistoinen. Säädöillä vaikutetaan sekä mikrobien elinolosuhteisiin että prosessin nopeuteen ja toimivuuteen. Automatisoimattomat säädöt asettavat tiettyjä rajoitteita, kuten esimerkiksi virtausnopeus on säädettävä sopivaksi pH:n nousun kannalta.

Samassa yhteydessä käsitellään myös mittauskohteista saadut tulokset ja häiriötilanteet, joilla voi olla vaikutusta suuremman mittakaavan prosesseihin. Lämpötilan, rikkihapon kulutuksen ja pH:n osalta esitetään selkeyden vuoksi kunkin koeviikon keskiarvoista tehdyt kuvaajat. Metallianalyysit ja niiden tulokset käsitellään kappaleessa 7.

### 6.2.1 Käytetty laitteisto

Nesteen pumppaus ja virtausnopeuden säätö tehtiin Cole-Parmer letkupumpulla (7553-85) ja siihen sisältyvällä ohjausyksiköllä (7553-76), jolla säädettiin pumpun pyörimisnopeutta. Virtaus määritettiin käsin pumppaamalla nestettä astiaan ja punnitusella nesteen paino. Huoltoa ja puhdistusta varten pumppu voitiin pysäyttää virtakytkimestä, jolloin kierrosnopeuden säätö jäi asetettuun arvoonsa ja virtaus pysyi uudelleenkäynnistyksen jälkeen ennallaan. Samaan pumppuun kiinnitettiin kaksi eri letkua ja nestevirtausten vastaavuudet varmistettiin punnituksin.

Kiertoliuoksen lämpötilan ja pH:n seuranta suoritettiin WTW pH340i -käsimittarilla, johon oli kytketty WTW:n Sentix 41 -elektrodi. Lämpötila ei ollut säädettävissä, eikä kolonnin sisäistä lämpötilaa seurattu. pH:n säätö suoritettiin käsin lisäämällä 4 M rikkihappoa ruiskulla nestesäiliöön. Mikrobien tilan tarkasteluun käytettiin Olympus BX60 -järjestelmämikroskooppia 1000x suurennoksella.

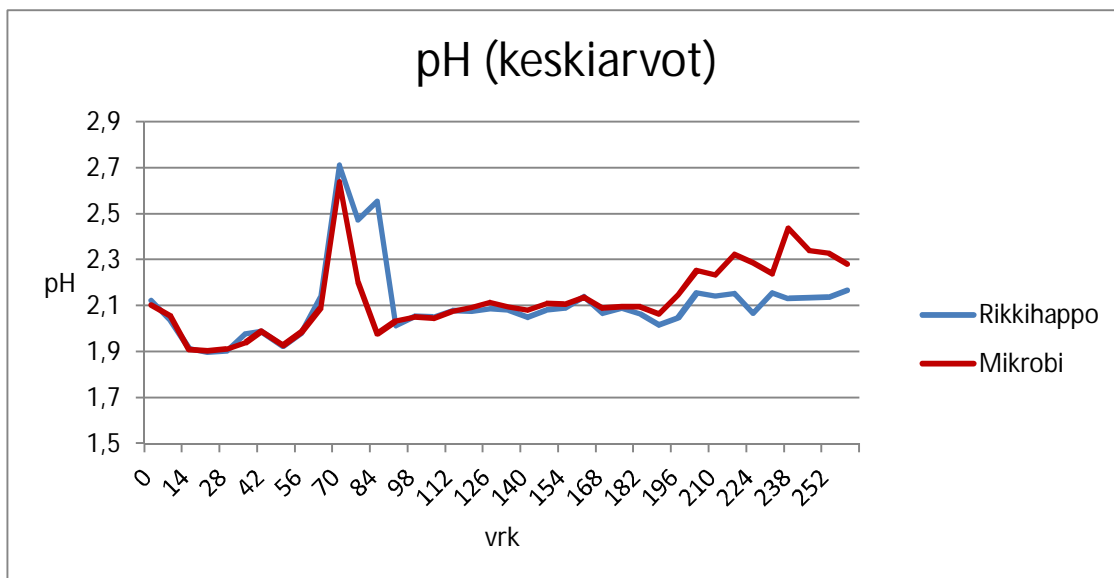
Ilmansyöttöön käytettiin paineilmaverkostosta tulevaa ilmaa, jonka määrä säädettiin Kytölän valmistamien rotametrien (LH-9552-HR, max 10 l/min ja LH-9547-HR, max 5 l/min) avulla. Nestesäiliöiden sekoitukseen käytettiin kahta säädettävänäopeuksista magneettisekoitinta (CAT M5). Lisäksi kokeiden alkuvaiheessa kiertoliuosten redox-

potentiaalia mitattiin Hach HQ40d -käsimittarilla varustettuna IntelliCAL ORP-REDOX MTC101 -elektrodilla.

### 6.2.2 pH:n mittaus ja säätö

pH mitattiin suoraan kiertoliuoksesta ja mittausten yhteydessä lisättiin laimeaa rikkihappoa ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  4M), jolla pH pyrittiin laskemaan lähemmäs mikrobeille sopivaa aluetta. Kyseinen laimennos tehdään laimentamalla 220 ml väkevää rikkihappoa litran tilavuuteen ionivaihdetulla vedellä. Kokeiden alkuvaiheissa rikkihappoa lisättiin sama määrä molempiin kolonneihin, mutta myöhemmin lisäykset tehtiin siten, että molemmissa kolonneissa oli likimain yhtä alhainen pH säädön jälkeen. Tämä mahdollisti paremmin myös kulutuserojen seurannan. Ennen viikonloppuja rikkihappoa lisättiin suurempi määrä, jotta haitallisen korkeilta pH-arvoilta välttyttäisiin. Myös viikonlopun jälkeen rikkihappoa lisättiin runsaammin pH:n palauttamiseksi sopivalle tasolle.

Koska mitatessa pH:ta saadaan tietää vain mittausvälin korkein pH, laadittiin kaavio 6 käyttäen edellisen säädön ja sen hetkisen mittauksen tuloksista laskettua keskiarvoa. Tämä antaa hieman todenmukaisemman kuvan vallinneista olosuhteista, kuin pelkkin mitattujen arvojen käyttö.

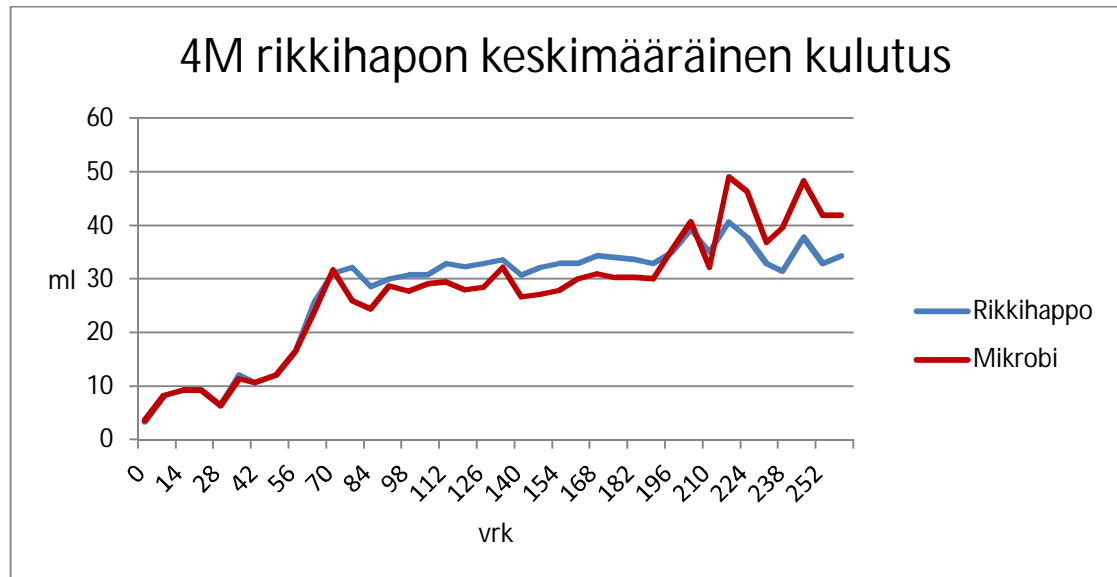


**Kaavio 6. Kiertoliuosten keskimääräiset pH:t**

pH:n noustessa myös rikkihapon kulutus kasvoi. Mikrobikolonnin rikkihapon kulutus oli pitkään rikkihappokolonnin alhaisempi mutta tarkasteluajanjakson lopulla rikkihapon kulutus nousi molemmissa kolonneissa. Mikrobikolonnissa nousu oli suurempi ja tuona aikana kolonnien välinen ero rikkihapon määrässä pieneni ollen lopulta noin

puoli prosenttia. Parhaimmillaan mikrobikolonnin haponkulutus oli 10 % rikkihappokolonnin pienempi.

Kaaviossa 7 on esitetty viikon aikana tehdyistä rikkihappolisäyksistä laskettu keskimääräinen vuorokausikulutus.



**Kaavio 7. pH:n säätöön käytetyn rikkihapon keskimääräinen kulutus**

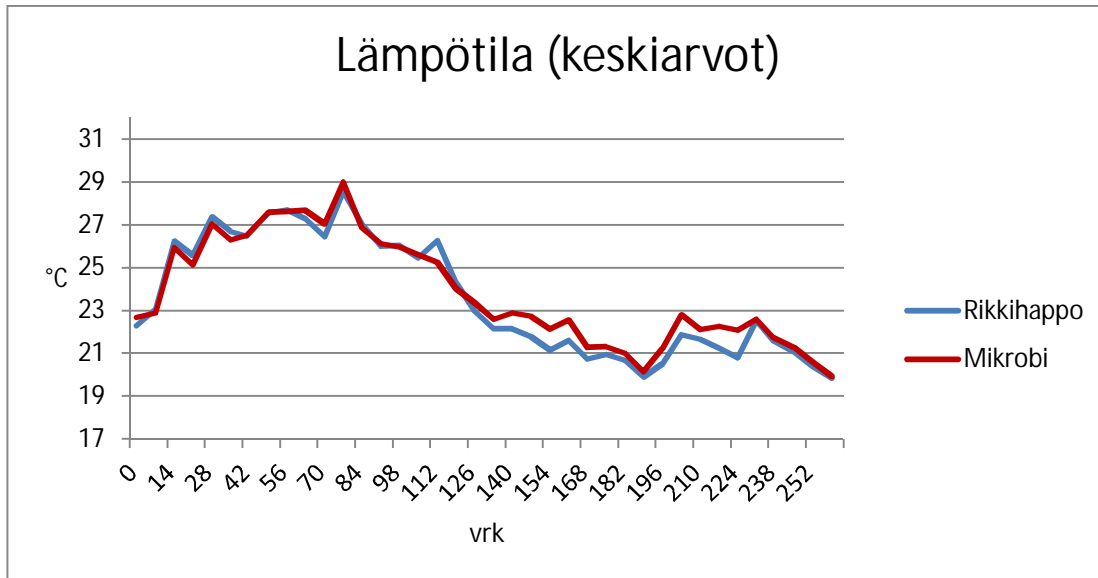
### 6.2.3 Lämpötila

Kuten jo aiemmin on todettu, lämpötilalla on kirjallisuuden mukaan suuri vaikutus mikrobien liuotustehokkuuteen ja elinolosuhteisiin. Lämpötila mitattiin aina pH:n mitauksen yhteydessä kiertoliuoksista, joiden lämpötilat kokeiden ajalta ovat nähtävissä kaaviossa 8. Kokeiden aikana kiertoliuoksen lämpötila seurasi ympäröivän tilan lämpötilaa mikrobikolonnin lämpötilan ollessa tarkasteluajanjakson loppua kohden hie- man rikkihappokolonnin lämpötilaa korkeampi. Kuumina kesäpäivinä koetila lämpeni ja parhaimmillaan kiertoliuoksen lämpötilaksi mitattiin yli 30 °C. Nestelisäykset aiheut- tivat pieniä muutoksia lämpötiloihin, jotka tasaantuivat kuitenkin jo seuraavaan päi- vään mennessä.

Säiden viiletyssä koehallin lämpötila laski, joka näkyy myös kiertoliuosten lämpöti- loissa. Lisäksi kolonneihin syötettävän paineilman lämpötila laski, jolla oli oma kier- tonesteitä viilentävä vaikutuksensa.

Mikrobitoiminnan aiheuttamaa lämpötilan nousua ei havaittu kokeiden aikana. Esi- merkiksi Talvivaarassa sulfidimalmi hapettuu mikrobien toimesta, jolloin lämpötila

kohoa (Heikkinen 2008, 27.) Vastaavaa lämpötilan nousua ei välttämättä tapahdu oksidimineraalien bioliuotuksen yhteydessä. Lisäksi kolonnien ulkopinta-ala on suuri suhteessa liuotettavan materiaalin määrään, jolloin lämpö haihtuu tehokkaasti kolonneista.



**Kaavio 8. Kiertoliuosten keskimääräiset lämpötilat**

#### 6.2.4 Neste- ja ilmakierrot

Kolonneihin syötettiin jatkuvatoimisesti ilmaa ja kiertoliuosta. Ajan myötä kierroissa esiintyi tukkeutumia, joiden vuoksi kiertoja puhdistettiin ja huollettiin. Myös syöttömääriä vaihdettiin ja kolonneita pyrittiin ajamaan maksimivirtaamalla siten, että pH saatiin käsisäätöisesti pidettyä tarvittavan alhaisena.

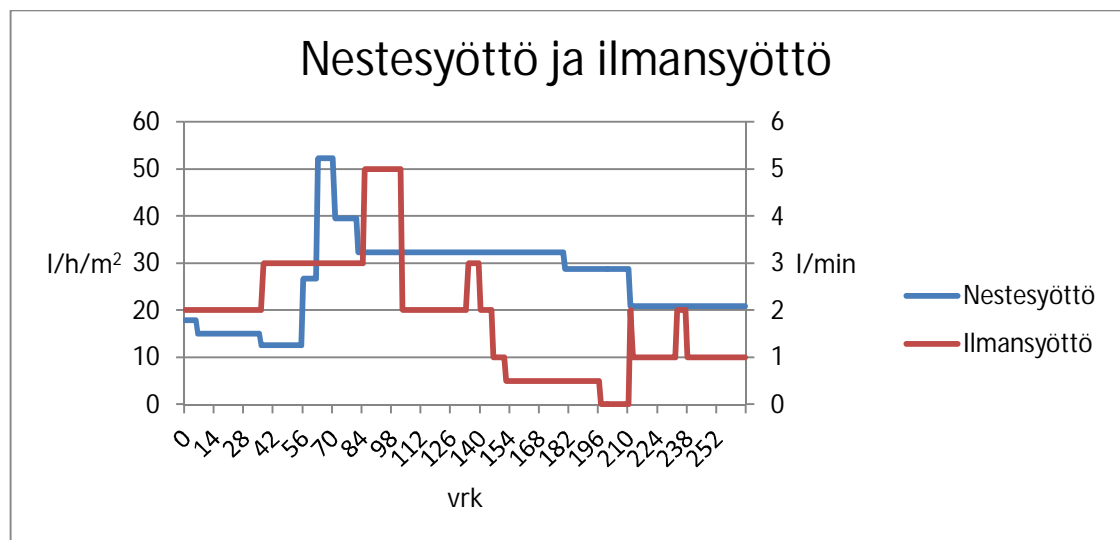
Nestekierto ei tukkeutunut kolonnin sisäpuolelta vaan häiriöt esiintyivät syöttöletkuissa, joihin kertyi rikkiä ja muuta kiintoainetta. Myöhemmässä vaiheessa tukkeutumia aiheutti myös muodostunut suola. Nestekierron tilaa tarkasteltiin silmämääräisesti ja virtaamat varmistettiin punnituksin. Mikäli tukkoisuutta oli havaittavissa, letkut huuhdottiin, jonka jälkeen toimintaa voitiin jatkaa normaalisti.

Ilmansyöttö tukkeutui osittain kolonnien sisäpuolelta, joka aiheutti ilman purkautumisen nesteenpoistoletkun kautta kiertoliuosastiaan. Purkautuva ilma toi mukanaan myös hieman kuonaa, joka pyrittiin poistamaan astioista, jottei metallien nopeutunut liukeneminen kuiva-aineen ja nesteen suhteiden muuttuessa pääsisi vaikuttamaan koetuloksiin. Käytännössä astioiden pohjille jäi aina hieman hienojakoista kuonaa. Ilman purkautuminen ilmeisesti laski myös tarkasteluajanjakson lopulla mikrobikolon-

nin kiertoliuoksen lämpötilaa, kun vastaavaa ilman purkautumista ei rikkihappokolonissa ollut tuolloin havaittavissa.

Vaikka kyseessä onkin melko suljettu järjestelmä, kiertoliuokset pääsivät haihtumaan molemmista kolonneista ajan myötä. Myös näytteenotto vähensi kiertoliuosten määrää. Vaikka laimeaa rikkihappoa lisättiin päivittäin, oli tarvetta lisätä myös itse kiertoliuosta. Lisäksi bakteerien määrän väheneminen aiheutti tarvetta nestelisäyksille. Aluksi nestemäärää ei seurattu tarkasti vaan lisäyksen tarve arvioitiin silmämääräisesti. Kolonnien huollon jälkeen kiertoliuosten poistosta tehtiin päivittäinen toimenpide ja kolonneihin lisättiin vettä viikoittain.

Kaaviossa 9 näkyvät nestesyötön ja ilmansyötön muutokset tarkasteluajanjaksolta. Käytännössä etenkin ilmansyöttö oli vaikea pitää tasaisena ilmankierron tukkeutumisen takia. Tarkasteluajanjakson loppua kohti mentäessä ilmansyötön annettiin jatkua huolimatta siitä, että ilma purkautui mikrobikolonissa nesteastian kautta.

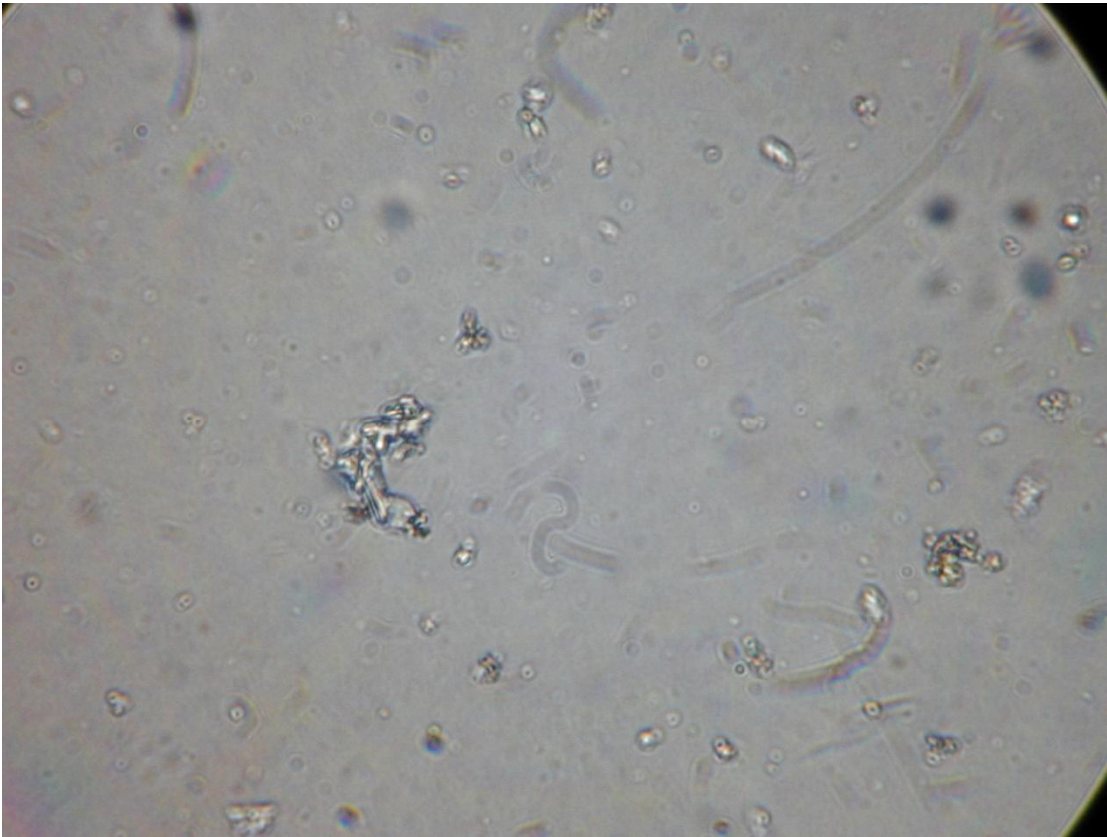


**Kaavio 9. Kolonnien nestesyötöt (l/h/m²) ja ilmansyötöt (l/min)**

### 6.2.5 Mikrobien tilan seuranta

Näyte kiertoliuoksesta mikroskoipoitiin päivittäin. Mikrobeita arvioitiin asteikolla 0–5, jossa 0 tarkoittaa, ettei näytteessä ole mikrobeja ja 5 tarkoittaa umpeenkasvanutta mikrobien muodostamaa biofilmiä. Käytännössä tulokset sijoituivat välille 2–3, jolloin arvosana 2 tarkoitti sitä, että mikrobeja oli näytteessä kohtuullisesti, mutta solujen liikettä ei tapahtunut. Arvosana 2,5 tarkoitti samaa mikrobimäärää kuin 2, mutta tuolloin näytteessä piti olla useita liikkuvia mikrobeja. Arvosanan ollessa 3, mikrobien määrä oli suurempi ja liikkuvia mikrobeja näkyi huomattavasti enemmän.

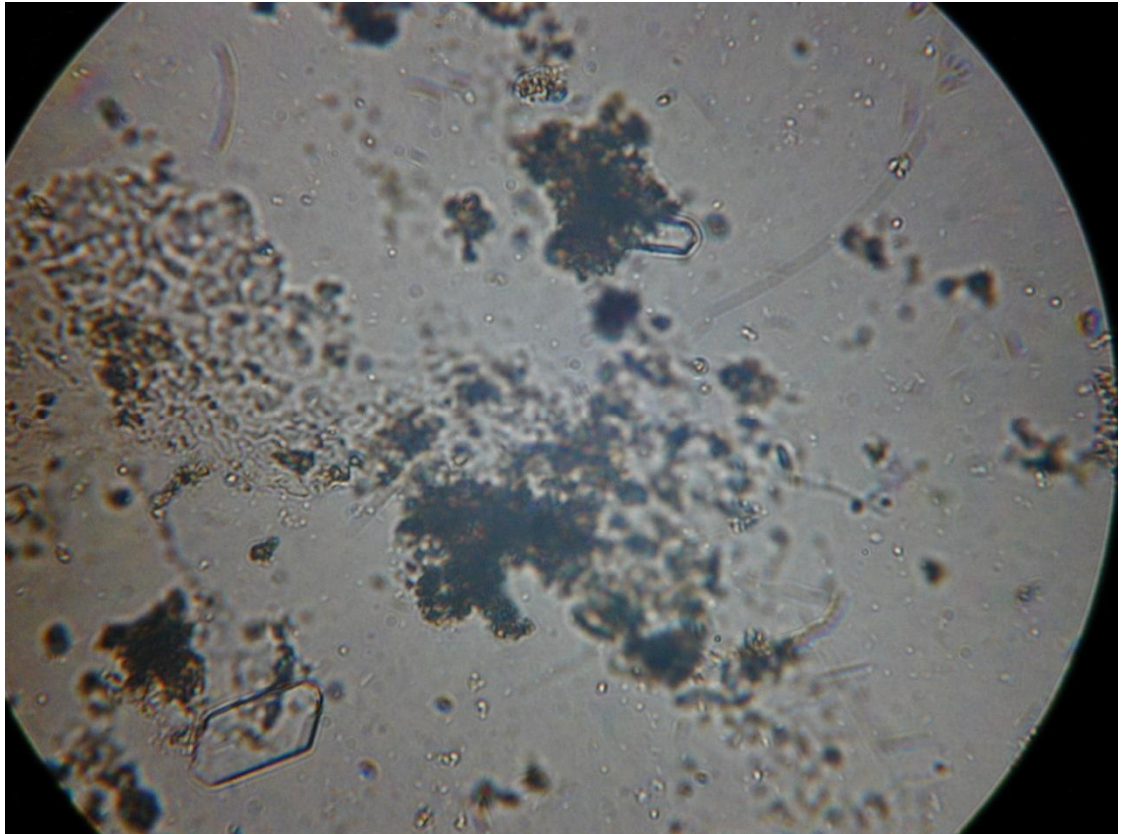
Kuvassa 10 on tyypillinen tarkastelutilanne. Kamerasta johtuen kuva on hieman epätarkka ja mikrobit erottuvat lähinnä taustaa vaaleampina palleroina. Tummat viivat ovat mikroskoopin ja kameran linssien naarmuja tai epäpuhtauksia.



**Kuva 10. Kiertoliuoksen mikroskooppitarkastelua**

Kyseinen arviointimenetelmä ei siis perustu mikrobien lukumäärän laskemiseen, vaan niiden yleisen tilan seuraamiseen, eikä siten ole täysin objektiivinen seurantamenetelmä. Se antaa kuitenkin hyvän arvion kulloisestakin mikrobien tilasta, ja toimisi myös nopeasti indikaattorina esimerkiksi mikrobitoiminnan inhiboitumisesta.

Kiertoliuoksessa olevien mikrobien seuranta ei anna kuvaa kolonnin sisällä olevista mikrobeista. Vaikka kolonniin lisätään suuri määrä mikrobeja, putoaa niiden määrä kiertoliuoksessa muutaman päivän kuluessa. Mikrobit jäävät kolonnissa oleviin kiinto-aineksiin, eivätkä huuhtoudu kiertoliuoksen mukana ulos. Biofilmiä oli nähtävissä kolonnin yläosassa, missä mikroskoopilla tarkasteltuna mikrobitoiminta oli hyvin vilkasta. Kuvassa 11 on otos biofilmin mikrobitalanteesta, jossa mikrobiitiheys on kuvan 10 tilannetta suurempi.



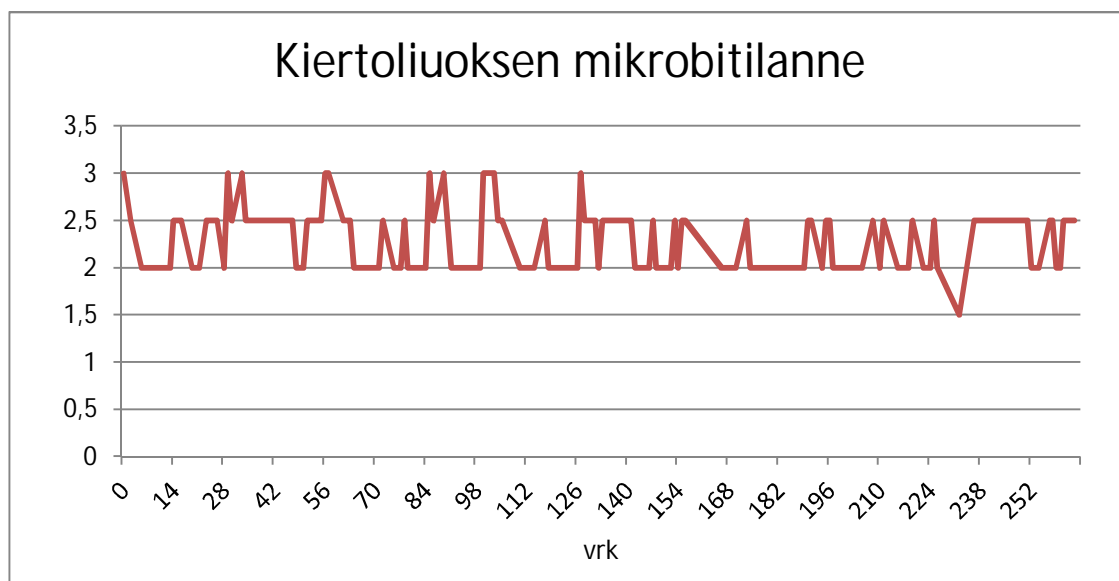
**Kuva 11. Biofilmin mikroskooppitarkastelua**

Laadullisesti tämä kuva on hieman kuvaa 10 onnistuneempi ja osa mikrobeista erottuu terävämmin. Kellertävä aines on oletettavasti rikkiä, johon osa mikrobeista on kiinnittynyt. Vaikka kuvasta ei selviä liikkuvatko mikrobit vai eivät, oli kuvanottohetkellä havaittavissa runsasta liikettä. Tämä kuvastaa hyvin sitä, kuinka mikrobit siirtyvät kiertoaliuoksesta kolonniin ja jäävät sinne.

Kolonnien huollon yhteydessä otettiin näyte mikroskopoitavaksi suoraan kolonnista valuneesta nesteestä, joka ei ollut laimentunut muun kiertoaliuoksen kanssa. Tällöin huomattiin mikrobien olevan kooltaan suuria ja ne olivat liikkuvaisia. Arvosana kyseisestä tilanteesta oli 3,5, kun samaan aikaan nesteastian näytteessä arvosana oli 2.



Mikrobien tila kokeiden ajalta on nähtävissä kaaviossa 12. Tyypillinen arvio tilasta oli joko 2 tai 2,5. Arvosana 3 esiintyi yleensä kiertoliuoksen lisäyksen yhteydessä ja mahdollisesti muutaman vuorokauden lisäyksen jälkeen.



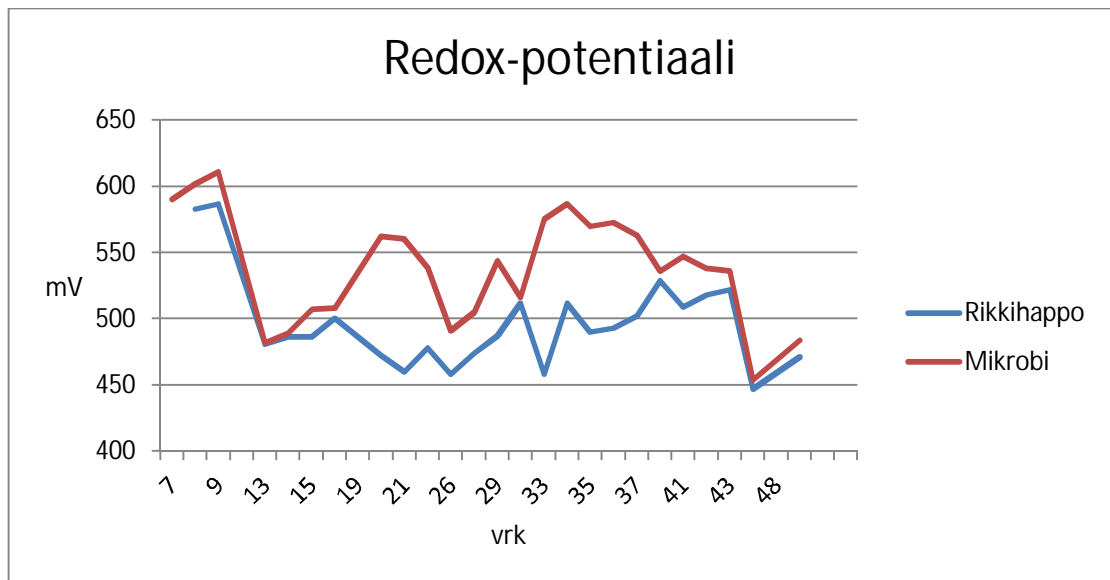
**Kaavio 12. Mikrobitilanne kolonnikokeiden ajalta**

#### 6.2.6 Redox-potentiaali

Redox-potentiaalia mitattiin kokeiden alussa 49 vuorokauden ajan. Mittaukset päätettiin lopettaa niiden hitauden ja tulosten vaihtelevuuden takia. Jälkikäteen ajatellen seuranta olisi kannattanut jatkaa harvennettuna, jotta olisi selvinnyt korreloiko redox-potentiaali millään tavoin metallien liukenemisen kanssa.

Seuraavalla sivulla on kuvaaja redox-potentiaalista mittausten ajalta (kaavio 13). Mittaustuloksia ei ole lämpötilakorjattu, eli ne eivät ole verrattavissa standardi vetyelektrodiin. Mikäli vertailu haluttaisiin suorittaa, pitäisi tuloksiin lisätä n. 200–210 mV riippuen lämpötiloista.





**Kaavio 13. Redox-potentiaali ensimmäisen 49 koevuorokauden ajalta**

#### 6.2.7 Kolonnien huolto

Ilmansyötön tukkeutuminen ja rikkihappolisäysten suureneminen toivat tarpeen kolonnien huoltamiseen. Huoltotoimenpiteet tehtiin koepäivänä 211. Tuolloin ilman-syötön paikka vaihdettiin kolonnien puoliväliin ja nesteastioihin tehtiin putkitus kiertoliuosten poistolle.

Huollon jälkeen liuosta poistettiin 200 ml päivässä ja kerran viikossa näytteenottojen jälkeen lisättiin vesijohtovettä yksi litra tai enemmän kuitenkin siten, että liuosmäärät pysyivät yhtä suurina molemmissa kolonneissa. Toimenpiteellä pyrittiin laskemaan liuenneiden aineiden määrää liuksissa ja nestekiertojen tukkeutumisriskiä, koska suojojen muodostumista oli nähtävissä kolonnien yläosissa. Myös pH ja rikkihapon kulutus oli tarkoitus saada laskemaan kiertoliuosten poistolla. Samalla liuosten poistaminen simuloi pilotkoetta ja normaalia bioliuotustilannetta, joissa osa liuksesta poistetaan metallien saostamista varten.

## 7 BIOLIUOTUSKOKEIDEN TULOKSET

### 7.1 Metallianalyysit

Kolonneista otettuja näytteitä analysoitiin Savonia-amk:lla HACH:n spektrofotometrillä (DR 2800) ja Labtiumilla käyttäen ICP-OES -menetelmää. Spektrofotometriset analyysit (taulukko 7) osoittautuivat myöhemmissä tarkasteluissa epätarkoiksi ja niiden tekeminen päätettiin lopettaa. Epätarkat tulokset johtuivat todennäköisesti analysoitavien näytteiden suuresta metallikirjosta, koska spektrofotometrisissa analyyseissa eräät metallit häiritsevät muiden metallien määrittämistä. Esimerkiksi sinkkianalyysi häiriintyy, kun näytteessä on nikkeliä yli 5,00 mg/l.

**Taulukko 7. Spektrofotometriset analyysimetodit**

Metalli	Metodin nro. (HACH)
Kupari, Cu	8506
Nikkeli, Ni	8037
Sinkki, Zn	8009

ICP-OES eli ICP-AES -analyysillä voidaan määrittää usean eri alkuaineen pitoisuudet nesteessä. Taulukossa 8 on lueteltu kyseiset alkuaineet. Lihavoidut alkuaineet on käsitelty erikseen kappaleessa 7.2.

**Taulukko 8. ICP-OES -analyysin alkuaineet**

Ag	Al	As	B	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	<b>Cu</b>
Fe	K	La	Li	Mg	Mn	<b>Mo</b>	Na	<b>Ni</b>	P	<b>Pb</b>
Rb	S	<b>Sb</b>	Sc	Si	Sr	Ti	V	Y	<b>Zn</b>	Zr

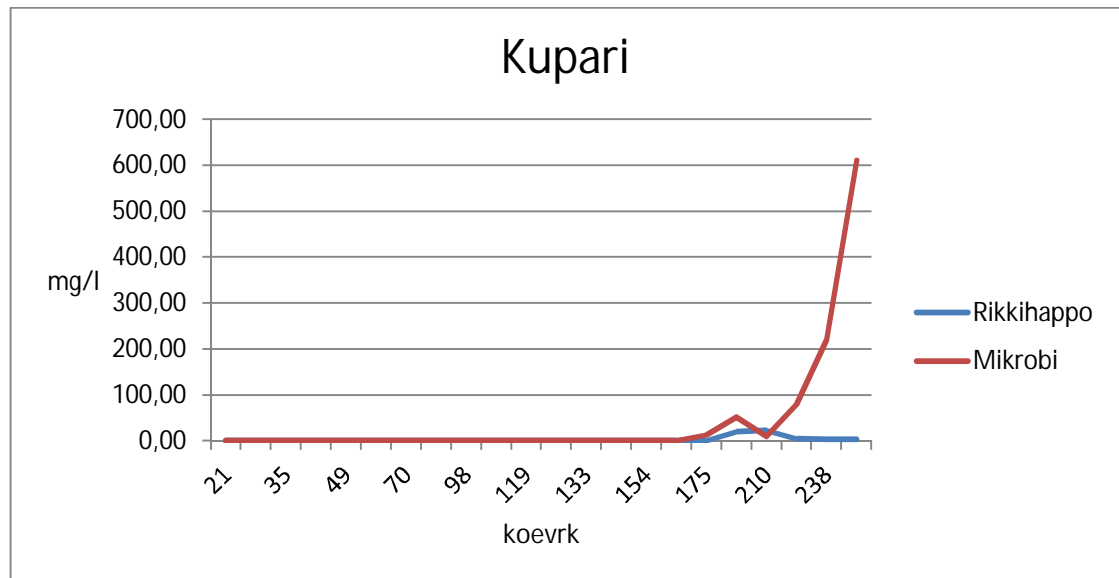
Metallit liukenevat tietyssä järjestyksessä, joka pääpiirteittäin noudattaa metallien sähkökemiallista jännitesarjaa. Tällöin epäjalommat metallit liukenevat ennen jalompia metalleja.

## 7.2 Tulokset ja tulosten tarkastelu

Tulosten tarkastelu rajoittuu metalleihin, joiden pitoisuudet tai liukoisuudet arinakuonassa ovat liian suuret arinakuonan hyötykäyttöä ajatellen. Lisäksi nikkeli on taloudellisesti arvokkaana metallina otettu mukaan tarkasteluun.

### Kupari (Cu)

Alkuperäisen näytteen kuparipitoisuus ylittää hyötykäytön raja-arvot moninkertaisesti. Lisäksi kuparin liukoisuus on noin kaksi kertaa raja-arvoja suurempi. Noin kahdeksan kuukauden kuluttua kokeiden aloittamisesta mikrobikolonnin kiertoliuos alkoi silminnähden vihertää. Myös analyysitulosten perusteella liuenneen kuparin määrä on jyrkässä nousussa. Kaaviossa 14 on esitetty liuenneen kuparin määrä tarkasteluajanjaksolta.

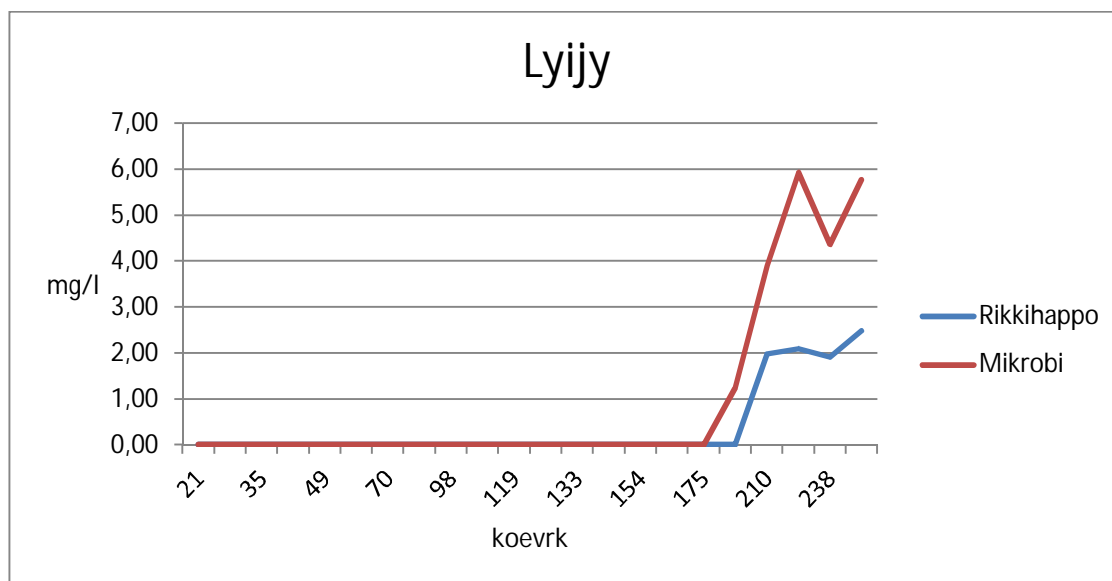


**Kaavio 14. Kiertoliuosten kuparipitoisuudet tarkasteluajanjaksolta**

Kuparin liukeneminen arinakuonasta on käynnistynyt myöhäisessä vaiheessa, noin kuusi kuukautta kokeiden aloittamisen jälkeen. Ero mikrobikolonnin ja rikkihappokolonnin kiertoliuosten kuparipitoisuuksien välillä on huomattavan suuri. Kuparin parempi liukenevuus mikrobikolonnissa voi olla bioliuotuksen aikaansaamaa mutta tämän lisäksi ero voi johtua myös liuosten kanavoitumisesta kolonnien sisällä. Kiertoliuoksen poisto (aloitettu koepäivänä 212) ei ole vaikuttanut mikrobikolonnin kiertoliuoksen kuparin määrään mutta rikkihappokolonnin osalta pitoisuus on laskenut.

## Lyijy (Pb)

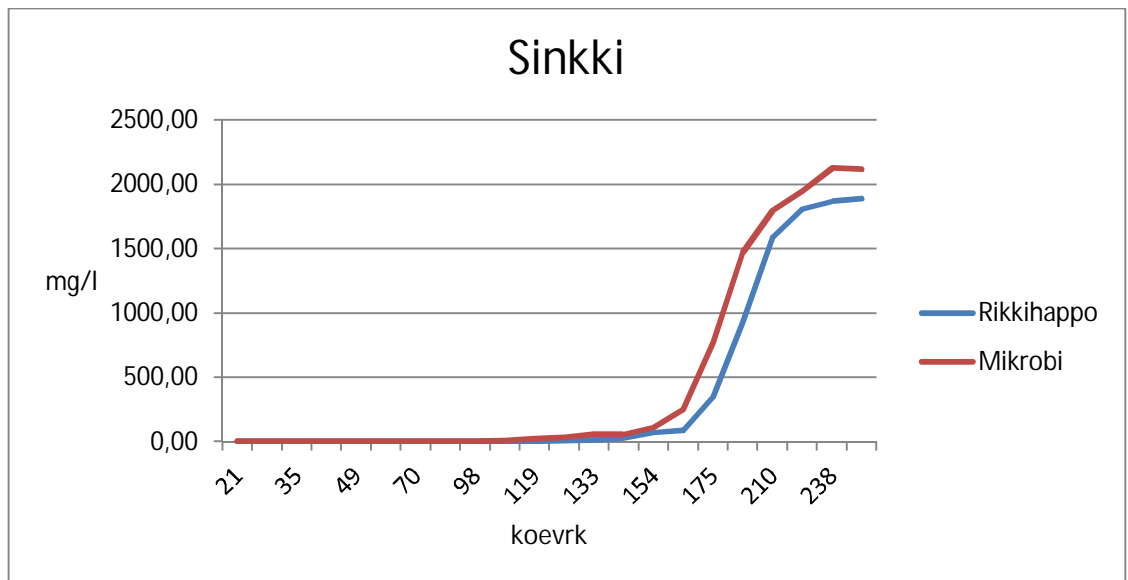
Arinakuonan lyijypitoisuus on kuparin tavoin moninkertaisesti raja-arvoja korkeampi ja myös lyijyllä liukeneminen on käynnistynyt myöhäisessä vaiheessa. Kupariin verrattuna lyijyn pitoisuudet kiertoliuksissa ovat monin verroin pienemmät, mutta viimeisimpien analyysitulosten perusteella pitoisuudet ovat kasvussa. Alla on kuvaaja kiertoliuosten lyijypitoisuuksista.



**Kaavio 15. Kiertoliuosten lyijypitoisuudet tarkasteluajanjaksolta**

## Sinkki (Zn)

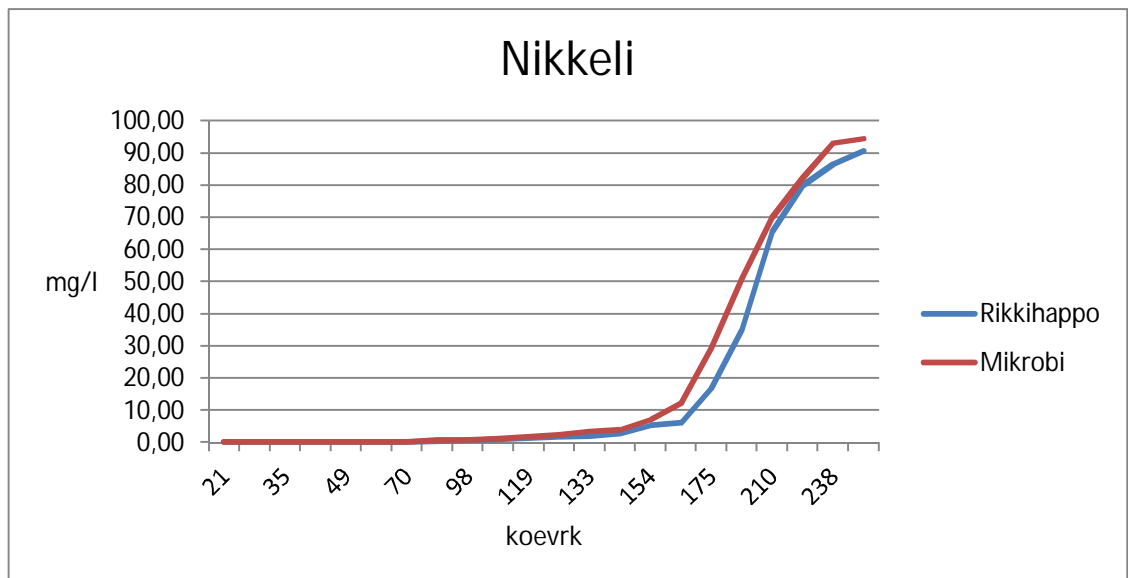
Sinkin osalta raja-arvot ylittyvät pitoisuuden osalta kaksinkertaisesti. Sinkin liukeneminen on alkanut huomattavasti aiemmin kuin lyijyn tai kuparin, n. 4 kk kokeiden aloittamisesta (kaavio 16). Liukeneminen on ollut hyvin tasaista molemmissa kolonneissa. Kokeiden aikana mikrobikolonnin kiertoliuoksen sinkkipitoisuus on ollut hie- man rikkihappokolonnin kiertoliuoksen pitoisuutta suurempi. Analyysitulosten perusteella kiertoliuosten poisto vaikuttaa sinkkipitoisuuteen, joka on vakiintunut nykyiselle tasolleen n. 2000 milligrammaan litrassa.



**Kaavio 16. Kiertoliuosten sinkkipitoisuudet tarkasteluajanjaksolta**

#### Nikkeli (Ni)

Nikkelin osalta (kaavio 17) liukeneminen on vastannut sinkkiä ja kuvaajat ovat samankaltaiset molempien kolonnien osalta. Analyysitulosten perusteella nikkelipitoisuuden kasvu on hidastunut kiertoiluostien poiston aloituksen jälkeen. Arinakuonan nikkelipitoisuus on huomattavasti sinkkiä ja kuparia pienempi, joten myös liuenneen nikkelin määrä on jäänyt vähäisemmäksi.



**Kaavio 17. Kiertoliuosten nikkelipitoisuudet tarkasteluajanjaksolta**

Antimoni (Sb), seleeni (Se) ja molybdeenin (Mo)

Antimoni ylitti arinakuonanäytteessä liukoisuutensa puolesta hyötykäytön raja-arvon mutta sen pitoisuus ei ylittänyt määritysrajaa tehdyissä ICP-OES -analyysissä. Myös molybdeenin kohdalla tilanne oli vastaava, eikä määritysraja ylittynyt. Seleenin liukoisuus näyte-erässä ylitti raja-arvon, mutta se ei kuulu ICP-OES -analyysissä määritettäviin alkuaineisiin, joten sen liukenemista on vaikea arvioida.

## 8 TULOSTEN JOHTOPÄÄTÖKSET

Insinööriyön tavoitteena oli selvittää bioliuotuksen soveltuvuutta arinakuonan käsittelyyn ja verrata sitä kemialliseen käsittelyyn laboratoriossa tehtyjen kolonnikokeiden avulla. Kokeiden avulla selvitettiin myös mahdollisia säätöparametreja suuremman mittakaavan pilotkoetta varten, sekä kartoitettiin mahdollisia ongelmatilanteita ja rikkihapon kulutusta. Lisäksi tarkoituksena oli tehdä kirjallisuuskatsaus bioliuotuksesta ja pohtia sen perusteella arinakuonan soveltuvuutta bioliuotuskohteeksi.

Kolonnikokeiden perusteella bioliuotusta voidaan soveltaa metallioksideja sisältävän arinakuonan käsittelyyn. Kemialliseen liuotukseen verrattuna liuotustulokset ovat useiden metallien kohdalla hyvin samansuuruiset. Käytännössä vain kuparin osalta ero liuotustehokkuudessa on kokeiden perusteella huomattavasti suurempi. Usea sulfidimineraalien yhteydessä toimiva bioliuotusmekanismi jää kuitenkin toimimatta tai toimii heikosti, mikä voi tehdä oksidimineraalien bioliuotuksesta kannattamatonta.

Yhdeksän kuukauden tarkasteluajanjakson aikana molempien kolonnien pH:n säätöön käytettiin lähes identtinen määrä rikkihappoa, eron ollessa tarkasteluajanjakson lopulla noin puoli prosenttia bioliuotuksen hyväksi. Arinakuonan puskurointikyvyyn ei todettu kokeiden aikana laskeneen, mikä osaltaan pitää rikkihapon kulutuksen korkeana. Sekä kolonnien pH:t että rikkihapon kulutus nousivat kokeiden edetessä, kunnes kiertoliuosten poisto aloitettiin. Todennäköisesti jokin liuenneista alkuaineista saa pH:n kohoamaan tavallista nopeammin ja kiertoliuosten poisto ehkäisee sen pitoisuuden kasvua. Esimerkiksi alkali- ja maa-alkalimetallit nostavat liuotessaan liuoksen pH:ta. Aivan tarkasteluajanjakson lopulla kolonnien pH:t ja rikkihapon kulutus olivat laskussa verrattuna edeltäneeseen huipputasoon.

Sulfidimineraalien yhteydessä bioliuotukselle tyypillistä mikrobien omaa hapontuotantoa ei kokeiden aikana käytännössä havaittu. Mikrobikolonnin rikkihappolisäykset olivat pitkän aikaa rikkihappokolonnin lisäyksiä alhaisempia mutta ei voida sanoa varmuudella, että mikrobien oma hapontuotanto olisi tämän aiheuttanut.

Mikrobikolonnissa ei havaittu bioliuotukselle tyypillistä lämpötilan nousua. Syynä on todennäköisesti oksidipitoinen materiaali, jonka yhteydessä lämpötilaa nostavat mikrobien katalysoimat kemialliset reaktiot eivät tapahdu. Bioliuotuksen tyypilliset käsittelykohteet, eli sulfidipitoiset malmit mahdollistavat lämpötilan nousun huomattavasti arinakuonaa paremmin. Myös kolonnien suuri pinta-ala suhteessa arinakuonan mää-

rään pitää lämpötilan alhaisena. Koska lämpötila ei ollut säädeltävissä, sen vaikutusta metallien liukenemiseen ei kolonnikokeissa saatu selville.

Mikäli myös pilotkokeessa lämpötilan nousu jää vähäiseksi tai sitä ei tapahdu, asettaa se omat rajoituksensa arinakuonan bioliuotuskäsittelylle, koska tyypillisesti bioliuotusprosessit suoritetaan ympärivuotisesti ulkoilmassa. Tuolloin riskinä on jäätyminen talvisin, jolloin bioliuotus todennäköisesti heikkenee tai jopa pysähtyy.

Arinakuonasta liuenneiden metallien kokonaismäärää ei tämän insinöörityön aikana saatu selville, koska kolonnikokeet jatkuvat vielä tämän työn päätyttyä. Täten ei voida sanoa, saadaanko metalleja erotettua riittävän suuri määrä arinakuonan hyötykäyttöominaisuuksien parantamiseksi. Arinakuonasta erotettujen metallien määrä saadaan selville tulevaisuudessa, mikäli kolonnit puretaan ja siellä ollut arinakuona analysoidaan uudestaan. Samalla voidaan arvioida esimerkiksi kanavoitumista ja raekoon vaikutusta arinakuonan bioliuotuksen kannalta.

Valmisteilla olevan kasabioliuotuskokeen erilaisilla olosuhteilla voi olla vaikutusta bioliuotuksen tehokkuuteen. Esimerkiksi tehokkaampi ilmastus voi nopeuttaa kasassa tapahtuvia reaktioita. Pienempi pinta-ala suhteessa tilavuuteen saa mahdollisesti kasan lämpötilan pysymään mikrobeille suopeammalla tasolla. Myös itse arinakuona saattaa olla bioliuotukseen paremmin soveltuvaa verrattuna kolonnikokeissa käytettyyn koe-erään.

Tämän työn pohjalta saadut tiedot ja kolonnikokeiden pieni mittakaava eivät valitettavasti mahdollista täydellistä prosessin tutkimista tai taloudellisen arvion tekemistä. Mikäli halutaan tutkia tarkemmin erilaisia muuttujia, kuten lämpötilaa tai eri pH-alueita, on tutkimusta mahdollista toteuttaa useamman rinnakkaisen kokeen avulla, joissa muuttujat ovat paremmin hallittavissa. Insinöörityössä tehdyistä kolonnikokeista ja kirjallisuuskatsauksesta saatuja tuloksia ja tietoja voidaan kuitenkin hyödyntää tulevaisuudessa, mikäli bioliuotustekniikkaa halutaan kokeilla muihin jätteisiin tai teollisuuden sivuvirtoihin.



## LÄHTEET

- Bosecker, K. 1997. *Bioleaching: metal solubilization by microorganisms*. FEMS Microbiology Reviews 20, s. 591–604.
- Brandl, H. & Faramarzi, M. 2006. *Microbe-metal interactions for the biotechnological treatment of metal-containing solid waste*. China Particuology vol. 4, issue 2, 93–97.
- Coram, N. & Rawlings, D. 2002. *Molecular Relationship between Two Groups of the Genus Leptospirillum and the Finding that Leptospirillum ferriphilum sp. nov. Dominates South African Commercial Biooxidation Tanks That Operate at 40°C* [verkkodokumentti]. Appl. Environ. Microbiol. February 2002 vol. 68, issue 2 [viitattu 8.11.2011]. Saatavissa: <http://aem.asm.org/content/68/2/838.full>
- DSMZ (Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH), 2007. *Acidithiobacillus thiooxidans* ravinneohje 670 [verkkodokumentti]. DSMZ. Saatavissa: [http://www.dsmz.de/microorganisms/medium/pdf/DSMZ\\_Medium670.pdf](http://www.dsmz.de/microorganisms/medium/pdf/DSMZ_Medium670.pdf)
- Ekokem Oy Ab, 2006. Jätevoimalan ympäristölupapäätös [verkkodokumentti]. Ekokem Oy Ab [viitattu 25.5.2011]. Saatavissa: [http://www.ekokem.fi/files/attachments/ymparistoluvat\\_ja\\_turvallisuustiedote/jatevoimalan\\_ymparistolupa.pdf](http://www.ekokem.fi/files/attachments/ymparistoluvat_ja_turvallisuustiedote/jatevoimalan_ymparistolupa.pdf)
- Heikkinen, H. 2008. *Biologinen rikastus*. Opinnäytetyö. TAMK, Kemiantelekniiikan koulutusohjelma.
- Jätelaitosyhdistys, s. a. Arinapoltto [verkkosivu]. Jätelaitosyhdistys [viitattu 27.5.2011]. Saatavissa: <http://www.jly.fi/energia31.php?treeviewid=tree3&nodeid=31>
- Jätelaki L 3.12.1993/1072. Finlex. Lainsäädäntö [viitattu 26.5.2011]. Saatavissa: <http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/1993/19931072>
- Kaartinen, T. 2004. *Yhdyskuntajätteen käsittelyn jäännösjakeiden kestävä loppusijoitus tulevaisuuden kaatopaikoille* [verkkodokumentti]. Diplomityö. TKK [viitattu 9.8.2011]. Saatavissa: [http://www.jly.fi/kaatopro\\_r5.pdf](http://www.jly.fi/kaatopro_r5.pdf)
- Laine-Ylijoki, J., Mroueh, U-M., Vahanne, P., Wahlström, M., Vestola, E., Salonen, S. & Havukainen, J. 2005. *Yhdyskuntajätteiden termisen käsittelyn kuonista ja tuhkista*

*hyötykäytettäviä ja loppusijoitettavia tuotteita* [verkkodokumentti]. VTT-tiedotteita 2291 [viitattu 8.8.2011]. Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2005/T2291.pdf>

Li, M., Xiang, J., Hu, S., Sun, L-S., Su, S., Li, P-S. & Sun, X-X. 2004. *Characterization of solid residues from municipal solid waste incinerator*. Fuel 83, 1397–1405.

Lohiniva, E., Mäkinen, T. & Sipilä K. 2001. *Lietteiden käsittely, uudet ja käytössä olevat tekniikat* [verkkodokumentti]. VTT-tiedotteita 2081 [viitattu 31.5.2011]. Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2001/T2081.pdf>

Manninen. J. 2008. *Ekokem hyödyntää jätteen tehokkaasti energiaksi*. Ympäristö ja Terveys 7–8, 39. vsk, 48–52.

Marttila, A. Vs. Kysymyksiä lopputyöhön liittyen [sähköpostiviesti]. Vastaanottaja Heikki Heinonen. 11.10.2011. [viitattu 7.11.2011]

Onikki, P. 2007. *Moderni jätteenpoltto Ekokemillä*. Ympäristö ja Terveys 10, 38. vsk, 46–49.

Rendek, E., Ducom, G. & Germain, P. 2005. *Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash*. Journal of Hazardous Materials B128 73–79.

Ruokojärvi, A. 2011. *Jätteenpolton arinakuonan soveltuvuus bakteeribioliuotukseen - esiselvitys*. Tutkimusraportti. Savonia-amk.

Vestola, E., Kuusenaho, M., Närhi, H., Lavonen, L., Kolli, A., Arnold, M., Kaksonen, A. 2009. *Metallipitoisten jätteiden biologinen kokonaishallinta*. Tutkimusraportti VTT-R-05083-09.

Vierailu Ekokem Oy Ab:n laitosalueella Riihimäellä 7.6.2011.

VTT/GTK 15.4.2010 kuonaseminaarin aineisto, osa 1/4.

Österbacka, J. Väl. VI. Arinakuonan hyötykäytöstä [sähköpostiviesti]. Vastaanottaja Heikki Heinonen. 4.11.2011. [viitattu 7.11.2011]

Österbacka, J. & Törmä, K. 2008. *Ekokem Oy Ab:n jätevoimalan arinakuonan jäte-  
luokittelu*. Ekokem-Palvelu Oy. Julkaisematon selvitys.

*Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa annetun valtioneuvoston asetuksen liitteiden muuttamisesta* A 15.6.2009/403. Finlex. Lainsäädäntö [viitattu 21.11.2011]. Saatavissa: <http://www.finlex.fi/fi/laki/>

*Valtioneuvoston asetus kaatopaikoista annetun valtioneuvoston päätöksen muuttamisesta* A 23.3.2006/202. Finlex. Lainsäädäntö [viitattu 23.11.2011]. Saatavissa: <http://www.finlex.fi/fi/laki/>

## JÄTTEENPOLTON ARINAKUONAN BIOLIUOTUS

# Kolonnikokeiden mittauspöytäkirja

Syyskuu 2011

Pvm	Aika	pH (R/B)	Lämpötila (R/B)	Näyte	Mikrosko- pointi	pH:n säätö (R/B)	4 M H2SO4 (ml, R/B)	Mittaja
1.9.2011		/	/			/	/	
2.9.2011		/	/			/	/	
5.9.2011		/	/			/	/	
6.9.2011		/	/			/	/	
7.9.2011		/	/			/	/	
8.9.2011		/	/			/	/	
9.9.2011		/	/			/	/	
12.9.2011		/	/			/	/	
13.9.2011		/	/			/	/	
14.9.2011		/	/			/	/	
15.9.2011		/	/			/	/	
16.9.2011		/	/			/	/	
19.9.2011		/	/			/	/	
20.9.2011		/	/			/	/	
21.9.2011		/	/			/	/	
22.9.2011		/	/			/	/	
23.9.2011		/	/			/	/	
26.9.2011		/	/			/	/	
27.9.2011		/	/			/	/	
28.9.2011		/	/			/	/	
29.9.2011		/	/			/	/	
30.9.2011		/	/			/	/	

Muuta huomioitavaa:

[illegible]



